鉄鋼材料製造過程に生成する
スケールの性状と高温物性に関する研究

武田　実佳子

目 次

第 1 章　序 論

１．１ 本研究の目的 1

１．２ 高温酸化機構とスケール構造 2

１．３ スケール性状と脱スケール特性に関する研究 5

1.3.1 炭素鋼の高温酸化とスケール性状 5

1.3.2 スケール性状に及ぼす合金元素の影響 7

1.3.3 脱スケール特性に関する研究 9

1.3.3.1 スケールの熱間剥離性 10

1.3.3.2 スケールの冷間剥離性 11

1.3.4 スケールの機械的性質に関する研究 11

１．４　本研究の構成 12

参考文献

第 2 章　Si 含有鋼の 1 次スケールの性状と高温密着性

２．１　緒言 18

２．２　実験方法 19

2.2.1 供試材 19

2.2.2 燃焼ガス雰囲気下でのスケール生成 19

2.2.2.1 酸化実験 19

2.2.2.2　1 次スケールの高温密着性評価 20

2.2.2.3　1 次スケールの構造評価 21

２．３　実験結果および考察 22

2.3.1　スケールの成長挙動と構造 22

2.3.2　スケールの高温密着性に及ぼすスケール構造の影響 38

２．４　結言 39

参考文献

第　3　章　　Si 含有鋼の 2 次スケール成長挙動
～ 透過法による高温酸化過程のin－situ観察 ～

３．１ 緒言 42
３．２ 実験方法 43
3.2.1 供試材 43
3.2.2 in-situ 透過モード XRD によるスケール生成初期過程の動的観察 43
3.2.2.1 測定系の構成と測定方法 43
3.2.2.2 試料の加熱条件 44
３．３ 実験結果および考察 47
3.3.1 大気中昇温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察 47
3.3.2 大気中等温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察 55
3.3.3 スケール生成に及ぼす雰囲気（酸素分圧）の影響 57
3.3.4 大気中スケール生成に及ぼす Si の影響 61
３．４ 結言 63
参考文献

第　4　章　Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケールの高温物性の影響

４．１ 緒言 65
４．２ 実験方法 67
4.2.1 酸化物単体試料の作製 67
4.2.1.1 FeO 単体試料の作製 67
4.2.1.2 Fe_3O_4単体試料の作製 68
4.2.1.3 Fe_2O_3単体試料の作製 68
4.2.1.4 Fe_2SiO_4単体試料の作製 68

4.2.1.5　酸化物焼結体の純度と密度　69
４．３　酸化物単体試料の高温物性の測定　70
4.3.1　硬度　70
4.3.2　ヤング率　70
4.3.3　熱膨張係数　71
4.3.4　熱伝導率　72
４．４　実験結果および考察　73
4.4.1　酸化物の純度および焼結密度　73
4.4.2　硬度　76
4.4.3　ヤング率　78
4.4.4　熱膨張係数　80
4.4.5　熱伝導率　81
4.4.6　Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケール高温物性の影響　82
4.4.6.1　Si 含有鋼上に形成されるスケールの高温密着性　82
4.4.6.2　圧延後の Si 含有鋼の表面性状　83
４．５　結言　84
参考文献

第 5 章　　Si 含有鋼における内部酸化挙動の解明

５．１　緒言　88
５．２　内部酸化の動力学　89
5.2.1　内部酸化の進入速度　89
5.2.2　内部酸化から外部酸化への移行　91
5.2.3　内部酸化と外部酸化の境界条件　92
５．３　実験方法　93
５．４　実験結果及び考察　94
5.4.1　内部酸化速度定数の算出　94
5.4.2　内部酸化速度定数の測定　96
5.4.3　内部酸化速度に対する計算値と実験値の比較　98

5.4.4　内部酸化と外部酸化の境界条件の算出　103
５．５　結言　107
参考文献

第 6 章　Cr 含有鋼の 1 次スケールの性状と高温密着性

６．１　緒言　109
６．２　実験方法　110
6.2.1　供試材と酸化実験　110
6.2.2　1 次スケールの高温密着性評価　112
6.2.3　1 次スケールの微細構造の評価　114
６．３　実験結果　116
6.3.1　Cr 含有鋼の酸化挙動　116
6.3.2　Cr 含有鋼に生成する 1 次スケールの微細構造　117
6.3.3　Cr 含有鋼に生成する 1 次スケールの高温密着性評価　125
６．４　考察　127
6.4.1　Cr 含有鋼のスケール構造　127
6.4.2　Cr 含有鋼のスケール微細構造に及ぼす酸化温度と Cr 濃度の影響　130
6.4.3　Cr 含有鋼のスケール構造と高温密着性の関係　131
６．５　結言　132
参考文献

第 7 章　総 括　136

本論文に関連した発表論文

謝辞

第 1 章

序 論

1.1 本研究の目的

線材、薄板、厚板など鋼材の製造プロセスにおいては、スラブやビレットを 1000 ℃以上の高温に加熱し、熱間圧延するため、スケールの生成は避けることができない。スケールについては、熱間圧延製品、および冷間加工製品の表面性状や、線材 2 次加工時の工具寿命などに影響を与えるため、従来からさまざまな研究が行われている。

熱間圧延工程においては、加熱炉内で鋼材表面に厚さ数mm程度の酸化スケール（1 次スケール）が形成される。1 次スケールは高圧水ジェットにより剥離・除去（脱スケール）されたのち、圧延される。また、圧延中に新たに生成するスケールを 2 次スケールと呼び、その厚さは数μm～数十μm である。2 次スケールは仕上げ圧延直前に高圧水ジェットで脱スケールされ、鋼材は仕上げ圧延機で所定の厚さに圧延されたのち、コイルに巻き取られる。

熱間圧延中の脱スケールが不十分な場合は、残存スケールが圧延により鋼材表面に押し込まれ、“スケール押し込み疵”が発生する。また鋼材表面に“赤スケール”を形成する場

合もあり、製品の表面品質を著しく低下させる。

さらに、冷間圧延を行う場合においては、熱間圧延中に生成した厚さ数μm～数十μmの2次スケールを冷間圧延に先立ち脱スケールする必要があり、酸洗法が一般的に採用されている。鋼材の巻取り条件によっては、FeO(ウスタイト)の共析変態によりマグネタイトシームが形成され、冷間圧延前の脱スケールが困難となる。

以上のように、鋼材表面に生成されたスケールの除去は、生産性向上や鋼材の表面性状の改善の観点から極めて重要であり、スケール剥離性に優れたスケール性状の解明と残存スケール性状の制御方法の開発が期待されている。

本研究においては、自動車用などの高張力鋼で使用される Si 含有鋼の表面性状の改善を目的に、加熱炉の燃焼ガス雰囲気で形成される1次スケールの生成挙動とスケール性状およびスケールの剥離性に及ぼす加熱条件と Si 含有量の影響、さらには、熱間圧延中に大気雰囲気で形成される2次スケールの生成挙動、および圧延による2次スケールの破壊・変形挙動に大きな影響を与えるスケールの高温物性を明らかにし、Si 含有鋼の表面特性に及ぼすスケール性状の影響について検討した。さらに、Si 含有鋼の表面性状に大きな影響を与えるファイアライト（Fe_2SiO_4）の生成機構解明の一環として、Si の内部酸化挙動について内部酸化速度式や内部酸化から外部酸化への移行予測について検討を行った。加えて、Cr 含有鋼についても、1次スケールの生成挙動とスケール性状およびスケールの剥離性に及ぼす加熱条件と Cr 含有量の影響を明らかにし、剥離性の良いスケール性状とその制御法について検討した。

1．2　高温酸化機構とスケール構造

鉄鋼の高温酸化を考察するためには、純鉄の高温酸化の理解が不可欠である。Fig.1-1に Fe-O 系平衡状態図を示す。純鉄の酸素中や大気中における 570 ℃以上の酸化において

は、3 層構造を有するスケールが生成する。気相側の最外層から順にヘマタイト（Fe_20_3）、マグネタイト（Fe_30_4）、ウスタイト（Fe0）で、その厚さの比は Fig.1-2 に示すように約 1:4:95 となる。各層の厚さの比は、それぞれの層内を優先的に拡散するイオンの流束の大きさによって決まる。各層における物質と電荷の移動、およびそれぞれの界面における化学反応を Fig.1-3 [1)]に示す。界面Ⅰにおいては、反応(a)により、Fe が Fe^{2+}と電子に解離して Fe0 層に移動する。この Fe^{2+}は V_{Fe}“ を介して Fe0 層中を拡散し、界面Ⅱに到達する。その一部は反応(b)により Fe0 を形成し、残りは Fe^{2+}および Fe^{3+}として Fe_30_4層へ移り、界面Ⅲへ拡散する。界面Ⅲにおいては、反応(c),(d)によりそれぞれ Fe_30_4層と Fe_20_3層が成長する。Fe_20_3 は主に酸素イオンの内方拡散によって成長する。界面Ⅳにおいては、反応(e)により酸素が還元され、0^{2-}となる。高温では界面における化学平衡が成り立っていると考えられ、酸化物層内の物質移動が酸化の律速過程となる。一方、570 ℃以下では Fe0 は熱力学的に不安定であり、スケールは Fe_20_3と Fe_30_4の 2 層から形成される。すなわち、Fe0 層を含むスケールを 570℃以下で長時間保持すると、式（1-1）に示す共析変態が生じる。

$$4Fe0 = Fe_30_4 + Fe \qquad (1-1)$$

例えば、熱延後に冷却したあと、鋼材はコイルに巻き取られるが、この際の温度や冷却速度が重要で、温度が高い場合や冷却速度が遅い場合に Fe0 の共析変態が生じて、Fe0 層中に Fe_30_4と Fe が析出し、その析出形態によってスケールの酸洗性に大きく影響する。

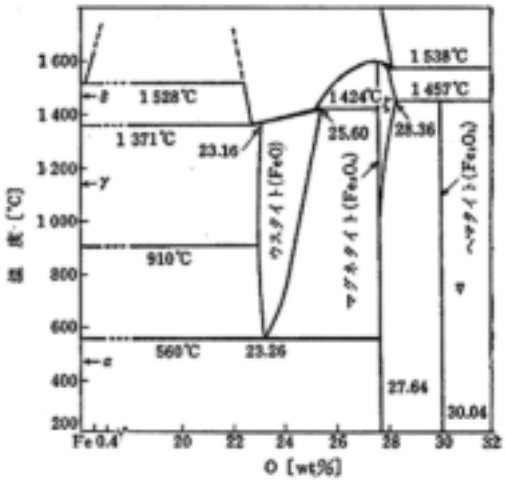


Fig.1-1 Phase diagram of Fe-O system.

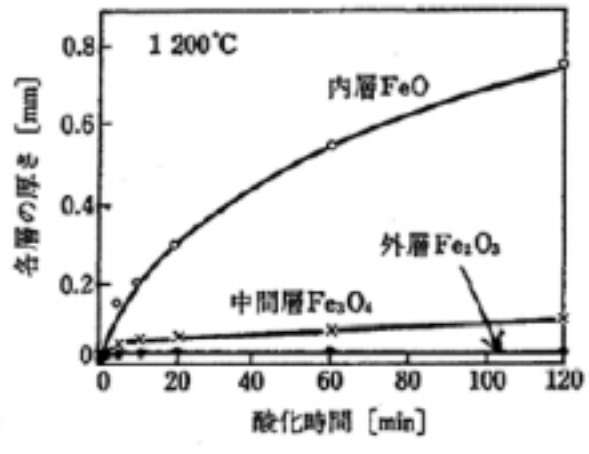
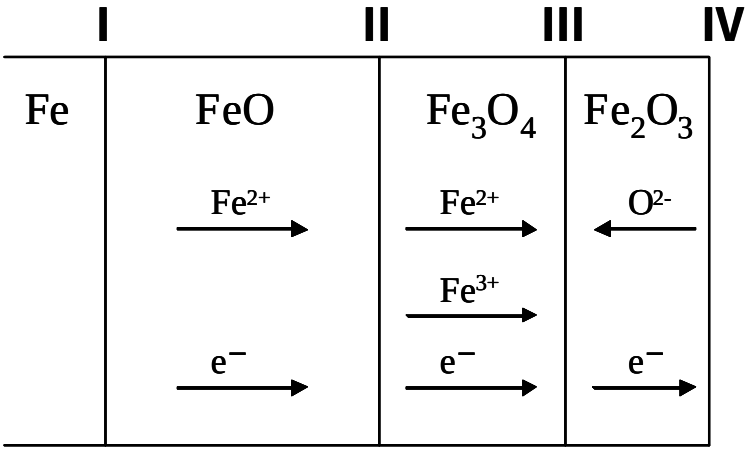


Fig.1-2 Oxidation kinetics of iron.



$$\text{I} \quad Fe = Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (a)$$

$$\text{II} \quad Fe_3O_4 + Fe^{2+} = 4FeO + 2h^{*} \qquad (b)$$

$$\text{III} \quad 12Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2Fe^{3+} = 9Fe_3O_4 + 8h^{*} \qquad (c)$$

$$2Fe_2O_3 + O_2^{-} = 3Fe_2O_3 + 2e^{-} \qquad (d)$$

$$\text{IV} \quad 1/2O_2 + 2e^{-} = O^{2-} \qquad (e)$$

Fig.1-3 Oxidation behavior of Fe and phase reaction.

1．3　スケール性状と脱スケール特性に関する研究

1.3.1　炭素鋼の高温酸化とスケール性状

１．１に述べたように、熱間圧延プロセスにおいては、加熱炉で生成される厚い１次スケールおよび圧延中に生成する薄い２次スケールの脱スケール性が主たる課題となっている。

炭素鋼上に形成される1次スケールと2次スケールの組成は､純鉄上のスケールと同様、最外層からヘマタイト（Fe_2O_3)、マグネタイト（Fe_3O_4)、ウスタイト（FeO）からなる 3 層構造から成り、その生成比率は温度や酸素分圧によって異なる。FeO 層の厚さの割合は、純鉄と比べると小さい。

１次スケールは LNG（Liquid　Natural　Gas）などの燃焼ガス雰囲気中で、約 1000　℃高温下で長時間曝されて生成することから、熱間圧延中や冷却過程で形成される２次スケールとは異なる性状を有している。炭素鋼表面に生成される１次スケールに関しては、多数の報告があり、最外層の薄いヘマタイト（Fe_2O_3）に続いてマグネタイト層（Fe_3O_4）があり、最内層にウスタイト（FeO）が生成する。最内層のウスタイトは、緻密なウスタイトと多孔質なウスタイトから構成されている[2)]。また、鋼中に Si が添加されている場合には、スケールの最下層にファイアライト（Fe_2SiO_4）が生成されることもある。

１次スケールの最大の特徴は、ウスタイト層内に大きな気孔が存在することである。気孔生成の原因として、

（１）鋼中の C の酸化による CO ガスの発生[3)]

（２）高温で溶融した FeO と Fe_2SiO_4 の共晶液相よりのガス放出[4)]

（３）FeO（ウスタイト）中の Fe^{2+} イオンの外方拡散に伴う空孔の内方拡散[5-7)]、

などが原因となると言われている。

また、気孔の生成は加熱条件の影響を受けることがよく知られている。Tuck ら[8)]は、スケール性状と加熱条件の関係について調査し、加熱温度が高く、長時間酸化となるほど、

スケールの気孔性が高まることを報告している。また、スケール中の気孔の形状やクラックの発生状況などから、(1)Coherent scale、(2)Layered structure、(3)Porus structure、(4)Tranversely cracked structure の 4 種類に分類している。

一方、福塚らの報告[2]は、雰囲気ガス中の H_2O が気孔の生成に影響を与えることを示唆しており、H_2O が気孔径を増大させることを報告している。Si を含む鋼種においては、FeO と Fe_2SiO_4 の共晶温度以上の温度で気孔の成長がさらに増長する。なお気孔成長に及ぼす燃焼雰囲気の酸素分圧の影響は小さいとされている[2]。また、酸化はほぼ放物線則に従うが、気孔形成のために、Kp は純鉄の場合より数十%小さいとされている[9]。

一方、2 次スケールは熱間圧延工程あるいは冷却途中において大気雰囲気で形成されるため、1 次スケールとは異なるスケール性状を有する。加熱炉内で数 mm 程度の厚さに達することもある 1 次スケールと比較すると、2 次スケールは数μm～数十μm と薄く、1 次スケールによく見られる気孔はほとんど見られない。また、“マグネタイトシーム”と呼ばれる薄いマグネタイト（Fe_3O_4）の層がスケールと下地鋼の界面に生成することがあり、スケールが 4 層構造をとることになる。マグネタイトシームは、FeO 層が 570 ℃以下で保持された場合にα-Fe と Fe_3O_4 に分解するために生じることが知られている[10,11]。分解前の FeO と鋼材の界面に連続冷却中に形成されたマグネタイトシーム（Fe_3O_4）は酸洗や種々のデスケーリング法で除去されにくい酸化物[12-16]であり、FeO の分解でマグネタイトシームが生じると脱スケール性が悪化するため、低炭素鋼を中心にマグネタイトシームの生成条件について検討されている。例えば、熱延後に冷却したあと、鋼板はコイルに巻き取られるが、この際の巻取温度や冷却速度がマグネタイトシームの形成に大きく影響する。巻取温度が高い場合や冷却速度が遅い場合に FeO の共析変態が生じて、FeO 層中に Fe_3O_4 と Fe が析出し、その析出形態によってスケールの酸洗性や機械的剥離性を悪化させることがある[17,18]。さらに、2 次スケールが薄い場合には、スケールの成長応力が開放されにくく、ブリスターが発生したり[19-21]、スケールに割れ[22,23]が発生することが知られている。

1.3.2 スケール性状に及ぼす合金元素の影響

近年は、鋼材強度を上げるために、Si、Cr などの添加元素の濃度を高める傾向にあり、Fe より酸化しやすいこれらの元素は、下地鋼との界面近傍に内層スケールを、さらに下地鋼内部に内部酸化物や粒界酸化物を形成し、純 Fe とは異なる複雑な酸化挙動とスケール性状を示す。

特に Si については、赤スケールと呼ばれる概観不良が発生することから、Si を含有する鋼材のスケール性状については従来から多数報告されている。

例えば、Tuck ら[24]は、Fe-1.74 %Si 合金の 800～1000 ℃における酸化挙動を調べ、乾燥大気中では、保護性を有する SiO_2 皮膜が形成されるが、CO_2 雰囲気においては Fe_2SiO_4 の生成によって保護性が失われ、直線則に従って酸化が進行することが示されている。Smeltzer ら[25]は、Fe-1.5 %Si 合金を CO_2-CO 雰囲気中で 1000 ℃で酸化させた場合、外層に FeO、内層に FeO-Fe_2SiO_4 層が形成され、その酸化速度は直線則に従い、FeO/雰囲気界面における CO_2 の解離と吸着酸素の FeO への移動による界面反応に律速されることを報告している。また、Logani ら[26]は同様に、Fe-1.5 %Si 合金を CO_2-CO 雰囲気中、1000 ℃で酸化させると、FeO と Fe_2SiO_4 が合金表面全体に横方向にノジュール状に成長すると同時に、酸素が合金内部に拡散し、α-tridymite として SiO_2 が析出することを示した。天野ら[27]も酸素中、600～1000 ℃で Fe-（0.5～3.0） %Si 合金を酸化させた場合のノジュール状スケールの成長について報告している。福本ら[28]は、Fe-（0.1～1.5） %Si 合金の大気中 1100～1200 ℃における初期（～150　秒）の酸化挙動について調べ、Fe-1.5 %Si 合金のスケール構造は、1100 ℃で Si-rich 相（SiO_2,Fe_2SiO_4）と Fe_2O_3 であり、1200 ℃で Fe_2SiO_4,FeO,FeO＋Fe_3O_4 の混合相、Fe_3O_4,Fe_2O_3 の構造を有し、Fe_2SiO_4 は液相を形成してスケール中に入り込んでいることを示した。

一方、水蒸気を含む雰囲気については、Rahmel ら[29]が Fe-（0.35～3.98） %Si 合金の O_2 による酸化に及ぼす水蒸気の影響を 750～1050 ℃で調査しており、乾燥 O_2 中では Si 量の増加による酸化増量抑制効果が大きいものの、湿潤 O_2 中では酸化抑制効果が見られず、

水蒸気分圧の増加によって外層スケールと下地鋼の間に存在する内層スケール（FeO＋Fe_2SiO_4）が増加して酸化速度が増加することを明らかにしている。また、草開ら[30]も727～1127 ℃における Ar-(1,10) %H_2O 雰囲気中の酸化で生成するスケールは、FeO、Fe_2O_3からなる外層スケールと、FeO、Fe_2SiO_4からなる内層スケール、サブスケール（内部酸化層）は FeO、Fe_2SiO_4、および非晶質の SiO_2 の混在組織からなることを示し、Si によって酸化が抑制されることを示した。Yanagihara ら[31]や Blocks ら[32]は、Fe-6 %Si 合金を種々の H_2O-H_2 雰囲気で焼鈍した場合、H_2O/H_2 比によって表面酸化層の組成と性状が変化し、外部酸化から内部酸化への遷移に影響を与えることを示している。

Si を添加した鋼材の熱延においては、“赤スケール”と呼ばれる帯状のスケール模様が発生することがあり、赤く見える原因は粉状の Fe_2O_3 の生成[33]と言われている。赤スケールは鋼板表面に不均一に発生するために、熱延板の外観を著しく損なう上、Fe_2O_3 が圧延時に鋼板表面に押し込まれて疵が発生し、酸洗後の表面粗度を増加させるという問題もある。したがって、赤スケールを防止するための加熱温度の制御や脱スケール性に関する報告が多数なされている。Fukagawa ら[33]は、低融点の FeO/Fe_2SiO_4 の共晶化合物が鋼材に浸潤して脱スケール不良が発生すると、赤スケールが生じることを報告している。

さらに、赤スケール生成に及ぼす添加元素の影響についても報告されている。例えば、Si 添加鋼板に 0.01～0.11 %の S を添加するとデスケール性が向上し、その度合いが S/Si 比が大きいほど、加熱温度が高いほど大きいことが報告されている[34]。これは、加熱中、FeO/Fe_2SiO_4 共晶より低融点の FeO/FeS 共晶が生成するため、スケール/鋼界面が溶融状態のままデスケールされるためとされている。また P の微量添加も同様の効果があると報告されている[35]。一方で、Ni の添加については、Ni が 0.01 %以上になると 0.5 %Si で赤スケールが発生すると報告されている[36]。これは Ni 量の増加とともに共晶化合物/鋼界面が凹凸化するためとされている。

Mn の影響については、Si に比べて報告例は少ないが、1 次スケールの性状に及ぼす Mn の影響については、深川ら[36]が調べている。Mn は下地鋼内部において、MnO や Mn_2SiO_4 の内部酸化物となるが、Si と同様、Mn を多く添加すると下地鋼内の内部酸化が浅くなり、ス

ケール/鋼界面の凹凸化が進行してデスケーリング性が劣化することが報告されている。

Cr の影響については、ステンレス鋼を対象に、酸化皮膜性状と酸化挙動について多数報告がある。ステンレス鋼の熱延や焼鈍プロセスにおける温度、雰囲気などは酸化皮膜の成長や酸洗性に影響を与え、最終の表面品質を決定づけるため、種々の検討がなされている。例えば、Ozturk ら [37] は、スラブ加熱時の燃焼雰囲気（空燃比）とスケール形態の関係を調査し、保護性を有する酸化皮膜である Cr_2O_3、$(Fe,Cr)_3O_4$ の生成に及ぼす空燃比の影響を明らかにし、保護皮膜のブレークダウンが生じる雰囲気条件について述べている。福田ら [38] は、ステンレス鋼の燃焼ガス雰囲気で生成するスケール構造に及ぼす焼鈍温度の影響を調査し、焼鈍温度上昇により脱 Cr 層を形成することにより酸洗による脱スケール性が改善されることを報告している。Jianian ら [39] は、Fe-15Cr,20Cr 合金の湿潤酸素中の高温酸化挙動について調べ、酸素中の水蒸気がスケールのブレークダウンを加速させること、Cr の増量でブレークダウンが発生するまでの潜伏期を長くする効果があることなどを報告している。なお、本研究で対象とする Cr が 2 %未満の低合金鋼に関しては報告例が極めて少ないが、Yanagihara ら [40] は 800 ℃、1000 ℃で乾燥および湿潤大気中において Fe-1 %,5 %Cr 合金上に生成するスケールの冷却過程での破壊挙動に及ぼす Cr 量と水蒸気の影響を AE(アコースティックエミッションを用いて調べ、スケールの破壊挙動が水蒸気の影響を強く受けることを報告している。

1.3.3 脱スケール特性に関する研究

従来より、脱スケール特性改善を目的に、スケールの冷間剥離性や熱間剥離性の評価に関して種々の検討がなされている。冷間剥離性については、主として 2 次スケールを冷間で機械的に剥離させて定量的に評価する方法が確立されており、線材のメカニカルデスケーリング性を中心に多数の報告がある。

一方、熱間剥離性については、熱間圧延時の 1 次スケールや 2 次スケールの脱スケール特性改善を目的にいくつかの報告があるが、高温におけるスケール剥離性の簡便な定量的評価手法が不可欠である。以下、脱スケール特性評価に関しての従来の研究について述べる。

1.3.3.1 スケールの熱間剥離性

スケールの熱間剥離性について、その剥離機構や評価方法について種々の試みがなされている。

スケールの高温剥離機構について、Sheppard ら[41]が、高圧水ジェットによる脱スケール性評価装置を作製し、600～1100 ℃で酸化させた鋼材の脱スケール過程を高速カメラで撮影して、下記のような脱スケール機構を提案している。

(1) 水流による熱衝撃が鋼材界面に向かう割れを発生させる。

(2) 鋼材界面に至った割れは熱応力によって界面に沿って拡がる。

(3) 鋼材界面に沿った割れは水流に沿った割れは、水流の機械的振動で更に拡がる。

(4) スケールの破片が水流により除去される。

松野ら[21]も熱間圧延時の 2 次スケールを対象に、高圧水ジェットによる脱スケール性を評価し、同様の剥離機構を支持する結論を得ている。またブリスターの生成が剥離性を向上させることを示している。また、Si 系鋼種のスケールに対し、高圧水ジェットでスケールを剥離させ、脱スケール性を評価する試みについても報告がある[8]。

一方、実際の脱スケールに即した方法ではないが、高温でさまざまな手法でスケールを剥離させて、脱スケール性を評価する試みもいくつか報告されている。

例えば、Tuck ら[42]は、加熱炉を燃焼ガス組成雰囲気とし、1 次スケールを生成させた後、ただちに曲げ試験装置で熱間剥離試験を行い、剥離前後の試験片の重量変化から、残存スケール量を測定している。また、Ghosh ら[43]は、加熱炉内で生成された 1 次スケールの表面に熱間で衝撃力を与えて剥離したスケール量を測定している。さらに、高温引張

試験で 2 次スケールを剥離させ、スケールの剥離強度と残存スケール量を測定した例[44]もある。谷口ら[45]は熱間圧延工程中に生成する 2 次スケールを想定し、冷却中の 2 次スケールの損傷を AE（アコースティックエミッション）を用いて測定し、スケールの剥離特性（損傷開始温度）を評価している。

1.3.3.2 スケールの冷間剥離性

スケールの冷間剥離性については、線材のメカニカルデスケーリングを中心に評価手法が確立されている。線材のスケールの機械的剥離性は、線材に 8～10 %の引張変形を与え、そのとき剥離したスケール量と線材表面の残存スケール量で評価される[15,46,47]。スケールの剥離性はスケール厚さ(スケール付着量)が厚くなると改善される[47-49]。しかしながら、スケールが厚い場合でも、完全にスケールが除去されるのではなく、スケールの一部が残存することがある。例えば、Sack ら[46]は、スケール生成条件とスケール付着量、残存スケール量の関係を調べ、スケール付着量が多いほど残存スケール量が少なくなる結果を得るとともに、マグネタイトシームが残存スケールの原因であることを明らかにしている。したがって、ウスタイトの分解により生成するマグネタイトシームはできる限り少ないほうが望ましいとされている。

1.3.4 スケールの機械的性質に関する研究

鋼材の熱間圧延は 800～1000 ℃の高温で行われるため、圧延時に不可避的に鋼材表面にスケールが生成する。デスケーリングが不十分で、スケールが完全に除去できなかったり、あるいは除去しても直ちに鋼材表面が酸化されて 2 次スケールが生成するため、圧延ロールと鋼材表面の間に常にスケールが存在した状態で圧延される。

圧延ロールと鋼材間のスケールの存在は、摩擦などのトライボロジー特性に加え、熱伝

導[50]や鋼材の表面性状に大きな影響を与える。特にスケールの剥離・変形・破壊形態がさまざまな形態の表面疵（スケール疵）を引き起こし、問題となる。

スケールの剥離・破壊の原因として、鋼とスケールの界面に蓄積した応力が考えられている。高温酸化時に酸化物が成長する際の応力（growth stress）の発生機構として、“Pilling Bedworth ratio（体積比）”の違いや、加熱・冷却時における鋼とスケールの熱膨張係数の違いが提案されている[51,52]。この応力を見積もるためには“熱膨張係数”、スケールの変位と応力を関連づけるパラメータである“ヤング率”を把握することが重要である。

Si 等の合金元素を含まない普通鋼については、スケールの機械的特性と変形挙動について報告がなされている。例えば、岡田[53]は、普通鋼のスケールの生成挙動とその機械的性質について試験圧延機を用いて調査し、圧延時のスケール変形は圧延温度が高く、スケールが薄い場合にはスケールは下地鋼とともにほぼ均一に圧延され、それ以外の場合はスケールの割れや粉状破壊が生じることを明らかにしている。日高ら[54-56]は、純鉄を酸化させて FeO,Fe_3O_4,Fe_2O_3の各酸化物試料を作製し、その高温引張試験を行って、各酸化物の塑性変形能を明らかにしている。天野ら[57]は、Si 含有鋼を高温で酸化して生成するスケールについて、室温と 1000 ℃において、ビッカース硬度計を用いるインデンテーション法により、酸化試料の断面から各酸化物層（FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4）毎に測定している。また、Antis[58]らは、同様の方法で FeO の破壊靱性を測定している。

1．4　本研究の構成

以上のように、スケール性状やその機械的特性について報告は多数あるものの、特に Si、Cr 等の合金元素を添加した鋼材のスケール微細構造とその高温での剥離性などの高温物性との関係に関する報告は少ない。本研究では、このような背景のもと、次のような構成でまとめる。

第 2 章では、Si 含有鋼について、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケールの高温剥離性を高温圧縮試験により調べ、ラマン分光法や XAFS により明らかにしたスケールの微細構造との相関を考察し、剥離性の良いスケール性状を得る加熱条件、Si の影響について述べる。

第 3 章では、Si 含有鋼について、圧延過程における大気中の 2 次スケールの成長に着目し、大気雰囲気下における 2 次スケールの成長について、放射光を用いた in-situ 透過モード XRD によりスケール生成の初期過程を観察し、鋼材中の Si が 2 次スケールの成長挙動とその組成に及ぼす影響について述べる。

第 4 章では、Si 含有鋼に生成するスケールの高温物性と鋼材表面特性との関係を明らかにすることを目的に、各種酸化物（Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、Fe_2SiO_4）の高温物性（硬度、ヤング率、熱膨張係数、熱伝導率）を測定し、Si 含有鋼に特徴的な赤スケールなどの鋼材表面特性とスケール高温物性の関係を考察した結果について述べる。

第 5 章では、Si 含有鋼に生成するファイアライト（Fe_2SiO_4）の生成機構解明の一環として、Si の内部酸化に関して速度定数の算出を試み、内部酸化の侵入深さの予測と実証を行った。また、内部酸化から外部酸化への移行条件を算出した結果について述べる。

第 6 章では、Cr 含有鋼について、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケールの剥離性とスケールの微細構造に及ぼす Cr、加熱条件の影響について明らかにし、剥離性の良いスケール性状とそれを得る加熱条件について述べる。

第 7 章では、本研究の総括と今後の展開について述べる。

参考文献

1) P. Kofstad : High-Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons,INC., N.Y.,(1966).

2) T. Fukutsuka, T. Nakamura, H. Kawakami: Bull. Inst. Metals, 19 (1980), 231.

3) S. Modin and E. Tholander : Jernkont.Ann., 144 (1960), 813.

4) J. Moreau and M.Cagnet : Rev. de Met., 5 (1957), 383.

5) K. Hauffe : Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, (1965), 142.

6) B. W. Dunnigton , F. H. Beck and M. G. Fontana : Corrosion, 8 (1952), 2.

7) S. Taniguchi and D. L. Carpenter : Corros. Sci., 19 (1979), 15.

8) C. W. Tuck and J. Barlow : Iron Steel, 45 (1972), 31.

9) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 59 (2003), 433.

10) S. Garber : Journal of the iron and steel institute, 192 (1959), 153.

11) K. Sacks and G. T. F. Jay : Journal of the iron and steel institute, 195 (1960), 180.

12) J. Tominaga, K.Wakimoto, T. Mori, M. Murakami, and T. Yoshimura : Transactions of ISIJ, 22 (1982), 646.

13) M. Confente, D. Genève, B. Resiak, and M. Jallon : Wire Journal International 28 (1995), 238.

14) R. H. B. Queiroga, R. J. M. Santos, and D. B. Santos : Wire Journal International 28 (1995),56.

15) M. Baroux : Wire Journal, May (1979), 62.

16) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, and R. Hull : SEAISI Quarterly, 68(2000).

17) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 53 (2000), 539.

18) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, Oxid. Met., 56 (2001), 89.

19) S. Taniguchi and D. L. Carpenter : Trans. JIM, 18 (1977), 721.

20) J. Stringer : Corros. Sci., 10 (1970), 513.

21) 松野二三朗 ： 鉄と鋼, 65 (1979), 599.

22) D. Bruce and P. Hancock : J. Inst. Met., 97 (1969), 140.

23) R. C. Hurst, M. Davies and P. Hancock : Oxid. Met., 9 (1975), 161.

24) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.

25) W. W. Smeltzer, L. A . Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

26) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

27) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi ： CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1349.

28) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T.Narita：Tetsu-to-Hagane , 85(1999), 878.

29) A. Rahmel and J. Tobolski : Werkstoffe u. Korros., 16 (1965), 662.

30) 草開清志、杉原俊英、大岡耕之 ： 鉄と鋼, 77 (1991), 123.

31) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.

32) W. F. Block and N. Jayaraman : Mater. Sci. Technol., 2 (1986), 22.

33) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : ISIJ Int., 34 (1994), 906.

34) 深川智機、岡田光、前原泰裕 : 鉄と鋼, 81 (1995), 559.

35) 深川智機、岡田光、富士川尚男：鉄と鋼, 83 (1997), 305.

36) 深川智機、岡田光、前原泰裕、富士川尚男：鉄と鋼, 82 (1996), 63.

37) B. Ozturk and R. Matway : ISIJ Int., 37 (1997), 169.

38) 福田國夫、宇城工、佐藤進、太田裕樹 : 鉄と鋼, 84 (1998), 25.

39) S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan : Oxid. Met., 48 (1997), 347.

40) K. Yanagihara, D. Renusch, M. Rohrig and M.Shutze : Materials Science Forum, 522-523(2006), 497.

41) T. Sheppard and W. M. Steen : J. Iron Steel Inst., 208 (1970), 797.

42) C. W. Tuck and J. Barlow：Iron Steel, Feb (1972), 31.

43) A. K. Ghosh and R. Rolls：Iron Steel, June (1969), 151.

44) M. Morita, M. Nishida and T.Tanaka：Tetsu-to-Hagane, 68(1982), S438.

45) 谷口滋次、華本勇己 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, シンポジウム, (2005), 37.

46) K. Sacks and T. Pitt : J. Iron Steel inst., 197 (1961), 1.

47) K. Sacks and G. T. F. Jay : J. Iron Steel Inst., 193 (1959), 34.

48) S. Garber and G. M. Sturgeon : Wire Ind., Mar., (1961), 257.

49) A. B. Dove : Wire and Wire Products, 35 (1960), 1547.

50) Fletcher, J. D. & Beynon, J. H.: J. Iron Steel Inst., 23 (1996), 52.

51) P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier (1998).

52) M. Schutze : Protective Oxide Scales and Their Breakdown, J. Wiley & Sons (1997).

53) 岡田光 ： 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, シンポジウム, (2005), 111.

54) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Materials Science Forum, 369-372 (2001), 555.

55) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Oxid. Met., 59 (2003), 97.

56) 日高康善、大塚伸夫、安楽敏朗 ： 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, シンポジウム, (2005), 27.

57) T. Amano, M. Okazaki, Y. Takezawa, A. Shino, M. Takeda, T. Onishi, K. Seto, A. Ohkubo and T. Shishido : Materials Science Forum, 522-523 (2006), 469.

58) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981), 533.

第 2 章

Si 含有鋼の 1 次スケールの性状と高温密着性

2.1 緒 言

鋼材の熱間製造プロセスにおいては、加熱時に鋼材表面に厚い酸化スケール（1 次スケール）が形成される。1 次スケールは圧延直前に高圧水により剥離・除去され、除去が不十分なまま圧延されたり、新たに生成する 2 次スケールが破壊されて圧延中に押し込まれると製品の表面品質を著しく低下させる。したがって、鋼材表面の品質向上を図るためには、スケールの成長挙動とその性状および密着性との関係を明らかにすることが望まれる。

鉄鋼の高温酸化においては、Si がスケールの成長速度やその性状に影響を及ぼすことが知られている [1)~4)]。鋼材中の Si は、合金表面に SiO_2 を形成し、その後 FeO と反応して Fe_2SiO_4（ファイアライト）を形成するが [5)]、1170 ℃を超える高温で液相化された Fe_2SiO_4 は酸化速度や剥離性に影響を与え、赤スケールなどのスケール性欠陥の原因となって表面品質を著しく低下させる。例えば、0.5 mass%を超える Si を含有する鋼を加熱した場合に、Fe_2SiO_4 が原因となってデスケーリング時に除去できずに残ったスケールが付着したまま圧延されて赤スケールが生じることが報告されている [6)~8)]。

スケールの密着・剥離性の評価については、メカニカルデスケーリングを対象にしたものを中心に多くの報告がなされている [9)~11)]が、室温での評価が主体である。熱間圧延プロセスを対象とした高温の密着・剥離性に関しては、高温衝撃試験、引張り試験、曲げ試験など若干の報告例 [12)~14)]はあるものの確立された手法はなく、これまでスケールの微細

構造と高温密着性との関係について系統的に調べられた報告は極めて少ない。

そこで、本研究では 1 次スケールの剥離性改善を目的として、Si 含有鋼の 1 次スケールの高温密着性を高温圧縮試験により評価し、1 次スケールの微細構造、高温密着性に及ぼす Si 濃度、加熱温度の影響を調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

Table 2-1 に示す Si 含有鋼を真空誘導溶解炉にて溶解・鋳造し、ついで均熱処理・鍛造・熱間圧延、冷間圧延を行って、厚さ 5 mm、10 mm×10 mm の板状試験片とした。その後、エメリー#1500 で表面研磨後、バフ研磨して鏡面仕上げとし、エタノール中で超音波洗浄後、供試材とした。

Table 2-1 Chemical compositions of steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S
Fe	0.1	<0.03	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.2Si	0.1	0.20	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5Si	0.1	0.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0Si	0.1	1.00	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.5Si	0.1	1.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-2.0Si	0.1	2.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-3.0Si	0.1	2.99	<0.05	<0.025	<0.025

2.2.2 燃焼ガス雰囲気下でのスケール生成

2.2.2.1 酸化実験

加熱温度は 1100,1200 ℃とし、加熱時間は 60 分とした。N_2 雰囲気中で昇温し、材料温度が所定温度に到達した後、燃焼雰囲気組成の混合ガスを導入して所定時間保持し、N_2 雰囲気中で降温して常温まで冷却した。混合ガス組成は、実操業で使用されている LNG ガス

の燃焼ガス組成を想定し、74 %N_2-17 %H_2O-8 %CO_2-1 %O_2とした。
高温酸化処理前後の試験片の重量を測定し、その差から試験片の単位表面積あたりの酸化増量(mg/cm^2)を算出して、酸化挙動を評価した。

2.2.2.2 1次スケールの高温密着性評価

加熱試験後、厚い1次スケール（外層にα-Fe_2O_3,Fe_3O_4,FeOの3層スケール、内層にSiが濃化した内層スケール）が生成する。外層の3層スケールは容易に剥がれるが、内層スケールは強固に鋼に密着して残る。高温密着性は、内層スケールが全面に残ったSi量が0,0.5,1.5,3.0 mass%の試験片を真空中で昇温して1000 ℃に到達後、圧縮して内層スケールを剥離させることにより評価した（Fig.2-1,2)。圧縮歪率は50 %、歪速度は10 mm/secである。その後、Ar中で常温まで急冷し、剥離後のスケール生成を抑制した。スケールの密着性は、残留したスケールが付着した面積の全面積に対する割合で定量化した。

なお、従来報告されている高温密着性試験[9-14]においては、スケールの密着性をスケール剥離後の試験重量の変化で評価している。しかし、実際には、内層スケールの取れ残った面積が多いほど疵などの欠陥を鋼材表面に発生させやすいことから､本研究においては、残留スケールの面積率でスケールの高温密着性を評価した。

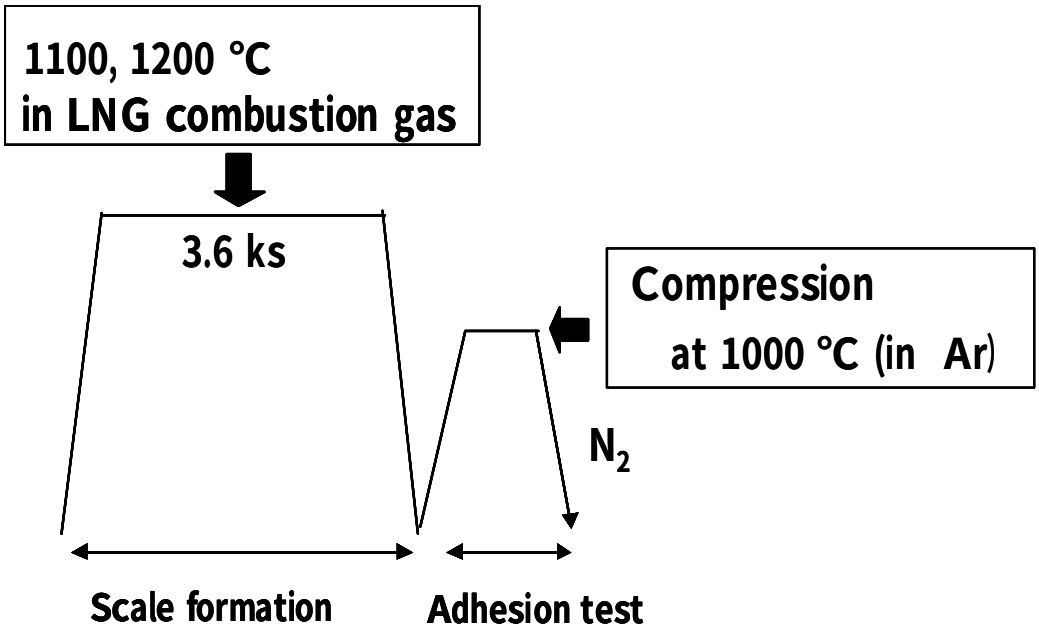


Fig.2-1 Schematic diagram of experiment

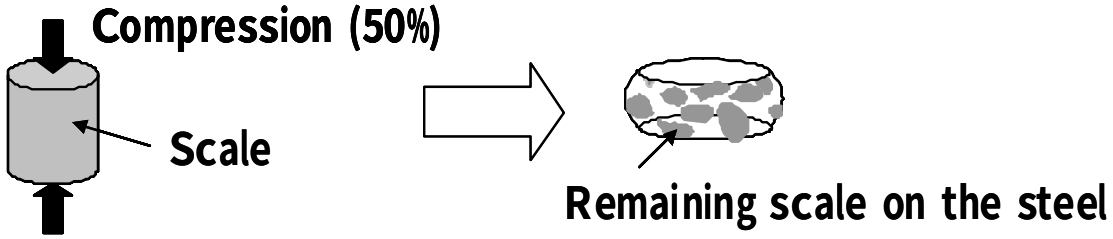


Fig.2-2　Schematic diagram of adhesion test

2.2.3　1次スケールの構造評価

加熱試験後の Si 量が 0,0.5,1.5,3.0 mass %のサンプルに対して断面試料を作製し、スケール各層の構造を日本電子製 JRS-SYS1000 型顕微ラマン分光装置を用いて同定した。入射光源として Ar^{+}イオンレーザー（λ=514.5 nm）を用い、照射出力は 40 mW とした。測定配置は 180°後方散乱配置で行った。ラマンスペクトルは、文献 [15,16]に示されている標準スペクトルをもとに同定した。Fig.2-3 に顕微ラマンによるスケール構造評価の例を示す。

内層スケールの微細構造解析には、XAFS（X-Ray Absorption Fine Structure）を用いた。内層スケールと外層スケールの一部が残留した試験片を、Br-メタノール溶液により下地鋼を溶解除去して内層スケールを抽出し、供試材とした。測定は SPring8 の BL16B2 で Fe 原子周りの K-吸収端スペクトルを測定した。Si 周りの k-吸収端スペクトルは、Lawrence Berkeley National Laboratory の Advanced Light Source(ALS)にて測定した。

さらに、0.5%Si 鋼については、内層スケールの TEM、HAADF－STEM 像（High Angle Annular Dark Field－Scanning Transmission Electron Microscope）を撮影するとともに、電子線回折像の解析を行って微細構造を評価した。スケール/鋼界面部より試験片を採取し、日立製作所製集束イオンビーム加工装置（FB-2000A）を用いて TEM 観察可能な厚さまで薄膜化して、観察用試料として供した。TEM 観察は HAADF を備えた JEOL 製電界放射型透過電子顕微鏡（JEM-2010F）を用い、加速電圧 200 kV で行った。HAADF－STEM 法は高角側に散乱された弾性散乱電子を円環状検出器で集めて像信号を得る方法である。

HAADF-STEM 像は回折コントラストの影響をほとんど受けず、コントラストは原子番号のほぼ 2 乗に比例するという特徴があり、得られた像がそのまま組成情報を持つ 2 次元マップとなる。スケールの微細構造を評価するにあたっては微量元素も感度良く検出できることが特徴である。

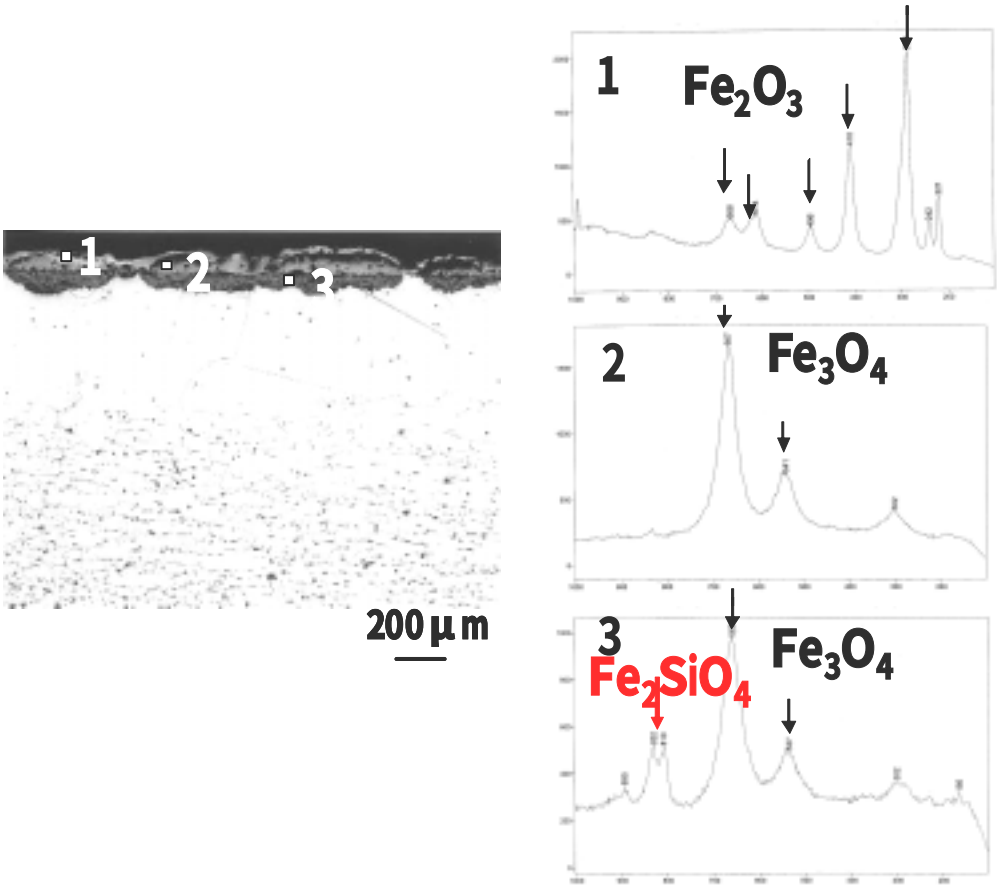


Fig.2-3　Example showing characterization of the scale structure by micro-Raman spectroscopy.

2．3　実験結果および考察

2.3.1.　スケールの成長挙動と構造

1100 ℃,1200 ℃における酸化増量に及ぼす Si の影響を Fig.2-4 に示す。1100 ℃では、

0.5 mass%まで酸化増量は急減し、その後 2 mass%までは大きな変化は見られないが、3 mass%まで増加すると酸化量がさらに減少した.

1200 ℃では 0.2 mass%で一旦増加するものの、1.5 mass%までは減少に転じ、その後 Si 量の増加に伴って酸化増量が増加した。

1100 ℃で加熱した場合のスケール/鋼断面観察結果、および顕微ラマンによる同定結果をFig.2-5,2-6に示す。さらに、0.5 mass Si鋼を1100 ℃で加熱した際のスケール／鋼界面近傍の内層スケールをTEM、およびHAADF－TEMで観察した結果をFig.2-7に示す。

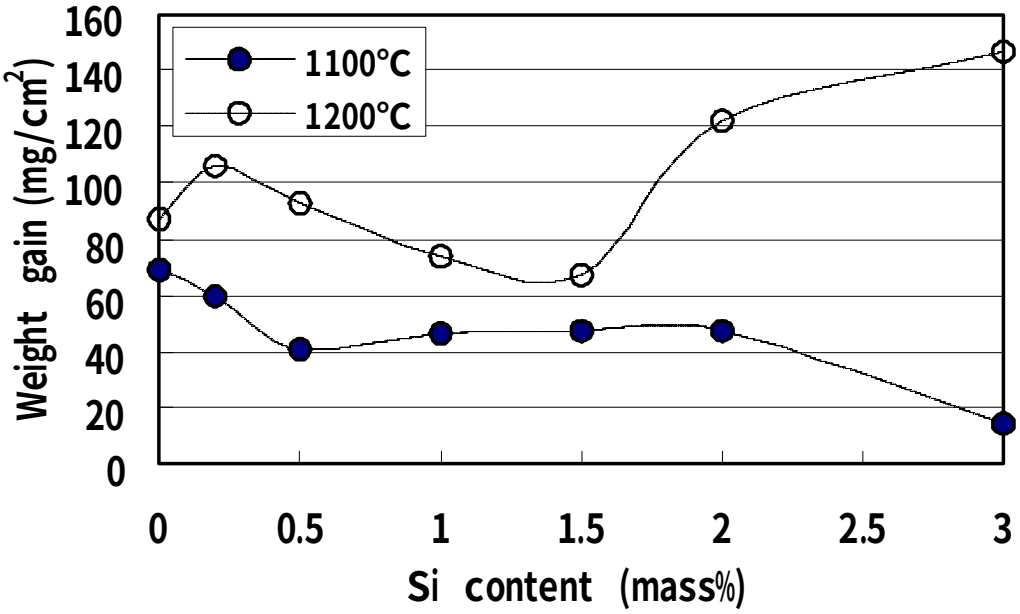


Fig.2-4 Effect of silicon content on the weight gain

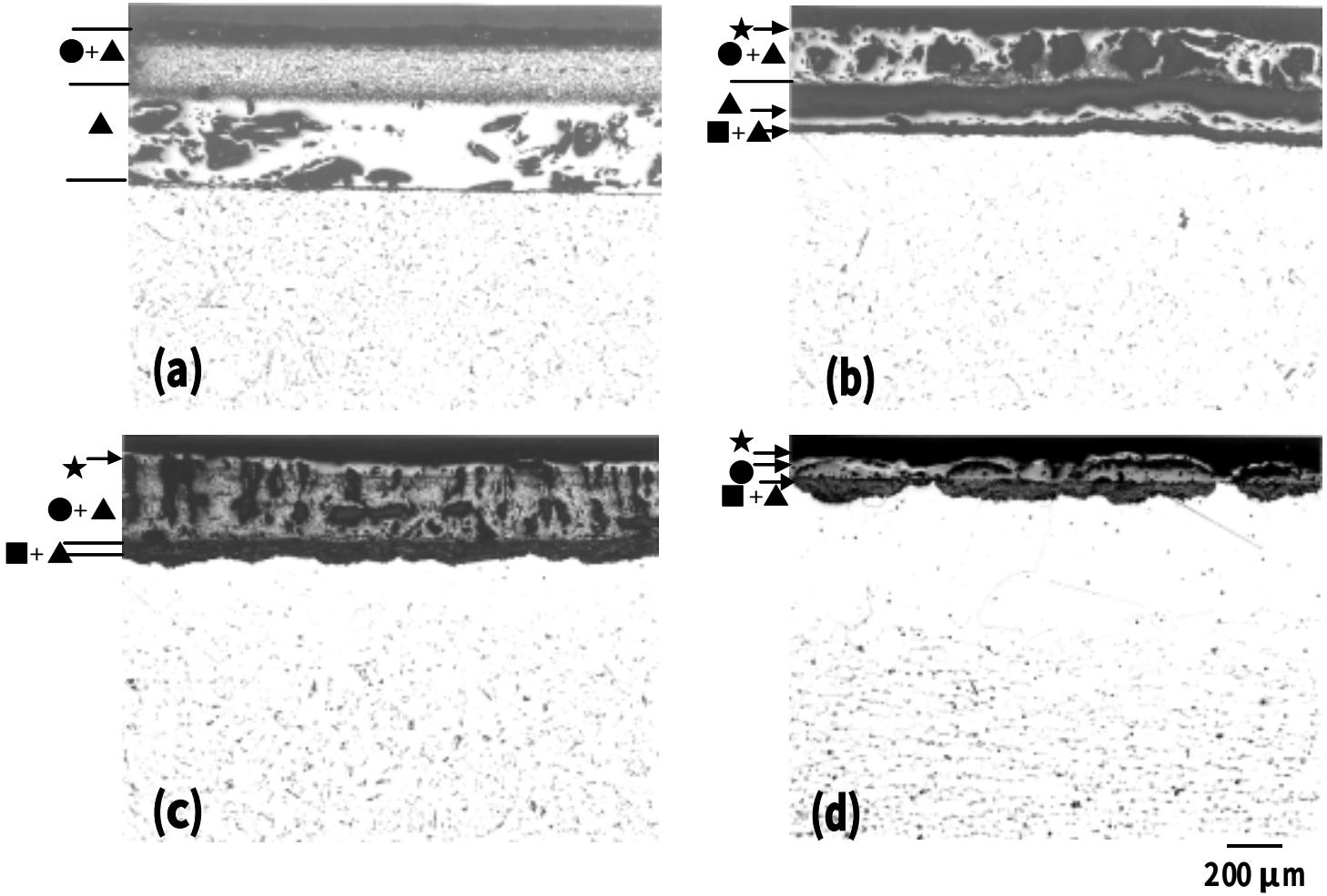


Fig.2-5 Cross sections of the Si containing steels oxidized at 1100 °C.

(a) Si: 0 mass% (b) Si: 0.5 mass% (c) Si: 1.5 mass% (d) Si: 3.0 mass% (★ α -Fe_2O_3, ●Fe_3O_4, ▲FeO, ■Fe_2SiO_4)

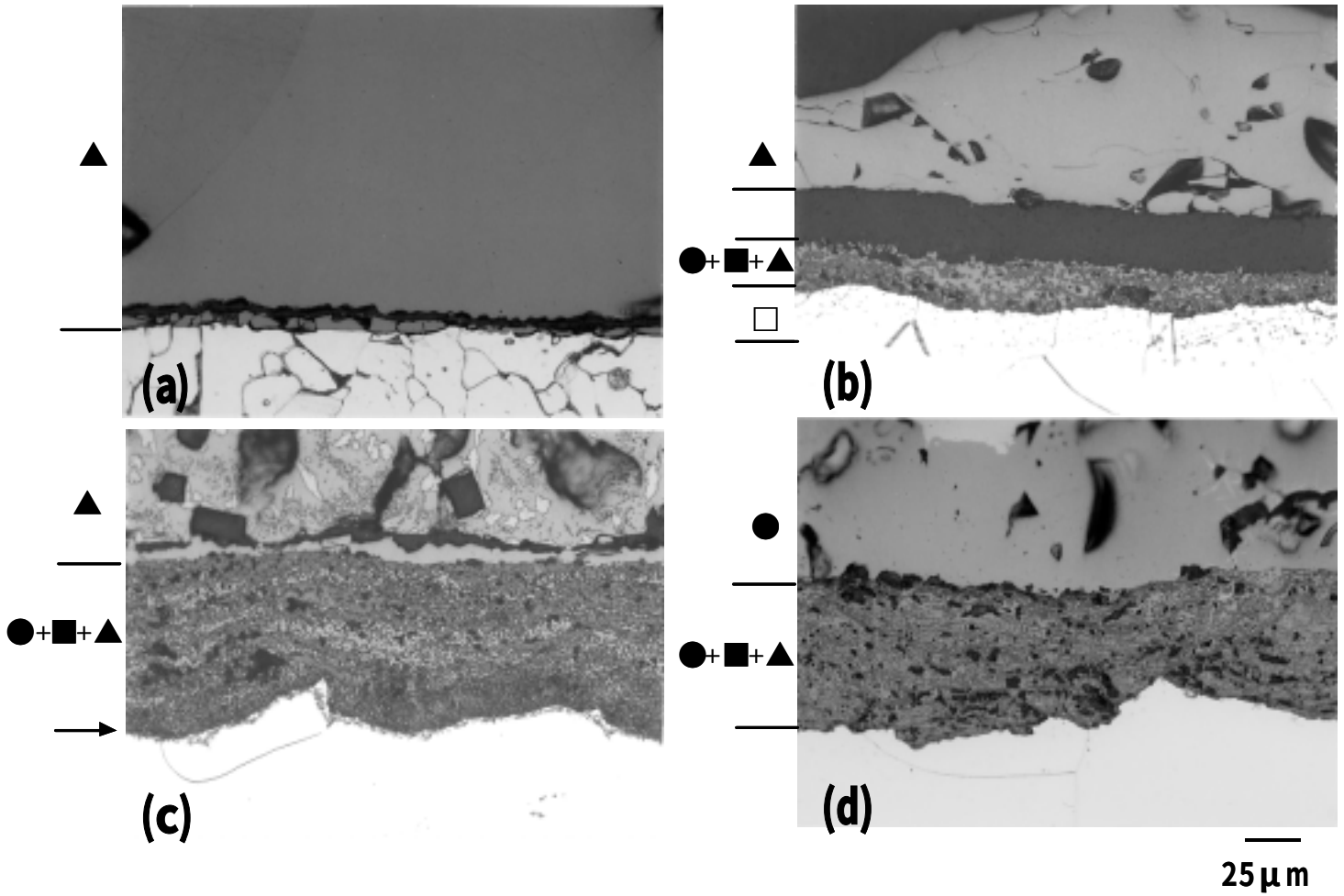
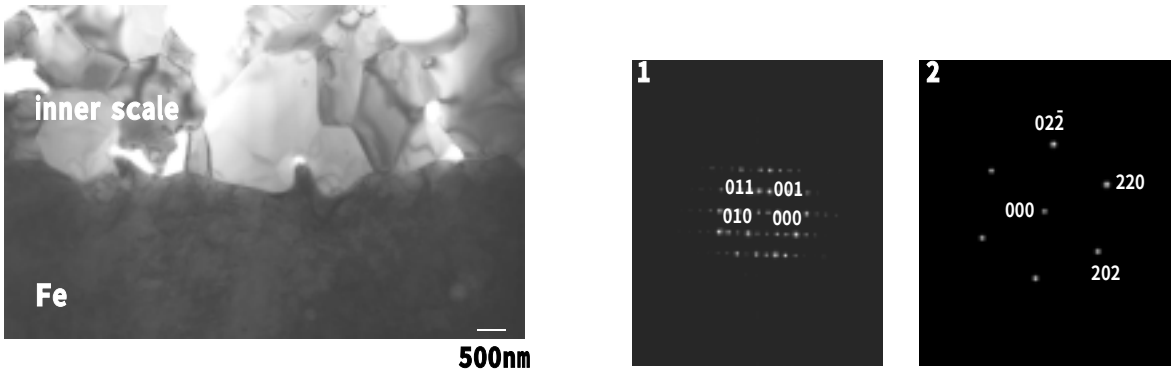


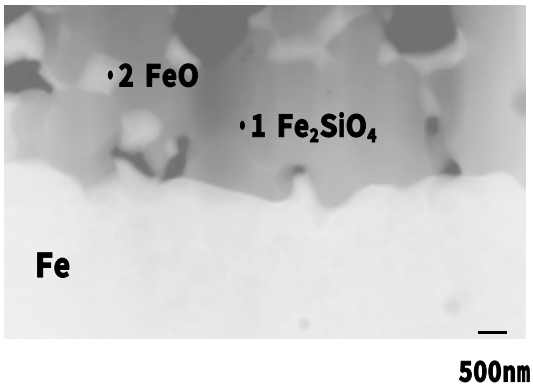
Fig.2-6 Cross sections of scale/steel interface of the Si containing steels oxidized at 1100 °C.

(a) Si: 0 mass% (b) Si: 0.5 mass% (c) Si: 1.5 mass% (d) Si: 3.0 mass% (★ α -Fe_2O_3, ●Fe_3O_4, ▲FeO, ■Fe_2SiO_4, □SiO_2)



(a) Dark-Field image

(c) Diffraction patterns



(b) HAADF-STEM image

Fig.2-7 HAADF-STEM image of scale/steel interface of Fe-0.5 mass%Si alloy.

(a) Dark-Field image

(b) HAADF-STEM image

(c) Diffraction patterns

Si を含有しない鋼においては、顕微ラマンにより Fe0,Fe_3O_4が検出された。最表面には α-Fe_2O_3 が存在すると推察されるが、その厚みは極薄いため、検出されなかったものと考えられる。一方、Si 含有鋼では、いずれの Si 量においてもスケール/鋼界面部に Si 濃化層（内層スケール）が発生している。0.5 mass%Si 鋼では α-Fe_2O_3, Fe_3O_4＋Fe0,Fe0 と Si 濃化層（内層スケール）の 4 層構造が観察された。スケール/鋼界面近傍の内層スケールを TEM および HAADF－TEM で観察し、電子線回折像を同定した結果(Fig.2-7)、濃いコントラストの箇所は、Fe_2SiO_4、薄いコントラストの箇所は Fe0 であり、内層スケールは Fe0 と

Fe_2SiO_4 の混在層であることを確認した。また鋼材内部には内部酸化が確認された。1.5 mass%Si 鋼では、α-Fe_2O_3, Fe_3O_4＋FeO と Si 濃化層の 3 層構造が観察された。

一方、3 mass% Si 鋼においては FeO 層は顕著には認められず、上層からα-Fe_2O_3,Fe_3O_4,Si 濃化層の 3 層より構成されるスケール構造が観察された。外層スケールは、Si 量の増大に伴って FeO の厚みが減少してスケール全体の厚みが薄くなり、3 mass% Si 鋼ではスケールの厚みが著しく薄くなっている。なお、Fig.2-6 に示すように、Si 濃化層は、Fe_2SiO_4からなる濃色部と FeO または Fe_3O_4からなる淡色部からなり、Si 量の増加に伴って、濃色部が増えている。

0.5 mass% Si 鋼においては、合金中に球状の内部酸化物、粒界酸化が顕著に見られる。Si 含有鋼の大気中の酸化では、内部酸化物・粒界酸化部に SiO_2が生成することが報告されており [3),17)]、本試験の燃焼ガス雰囲気下においても、合金中の内部酸化物・粒界酸化部は SiO_2から構成されているものと推察される。また、Si 量の増大に伴って SiO_2からなると推定される内部酸化層が浅くなり、3 mass% Si 鋼では内部酸化、粒界酸化は消失して、厚い内層スケール層（Fe_2SiO_4）が形成されている。

Fig.2-8,2-9 に 1200 ℃で加熱した場合のスケール/鋼断面観察結果、および顕微ラマンによる同定結果を示す。Si 含有鋼では内層スケール（Fe_2SiO_4）が液相化し、スケール

中に入り込んでいる様子が観察された。3 mass% Si 鋼では液相化した内層スケールが下地鋼側にも入り込んでいることがわかる。また Si 含有鋼のスケール内には気孔が多数観察され、1100 ℃酸化と比べると厚いスケールが成長した。スケールの構造は、いずれの Si 含有鋼でも、液相化した Fe_2SiO_4と FeO,Fe_3O_4が主体であり、α-Fe_2O_3は検出されなかった。Si を含有しない鋼でも、FeO,Fe_3O_4が主体で、α-Fe_2O_3は顕著には認められない。

外層スケールを除去した後の残留スケール（下地鋼内部の内部酸化層を含む Si 濃化した内層スケール）の構造を XAFS により測定・評価した。XAFS スペクトルの解析にあたり、Fe 酸化物の動径分布関数（RDF）の標準スペクトルをシミュレーションにより求めた結果を Fig.2-10 に示す。Fe-Fe の最隣接距離に相当する第 2 ピーク強度は、高次酸化物になるほど減少し、第 2 ピーク強度の挙動を調べることにより Fe 酸化物の構造変化が明らかとなる。

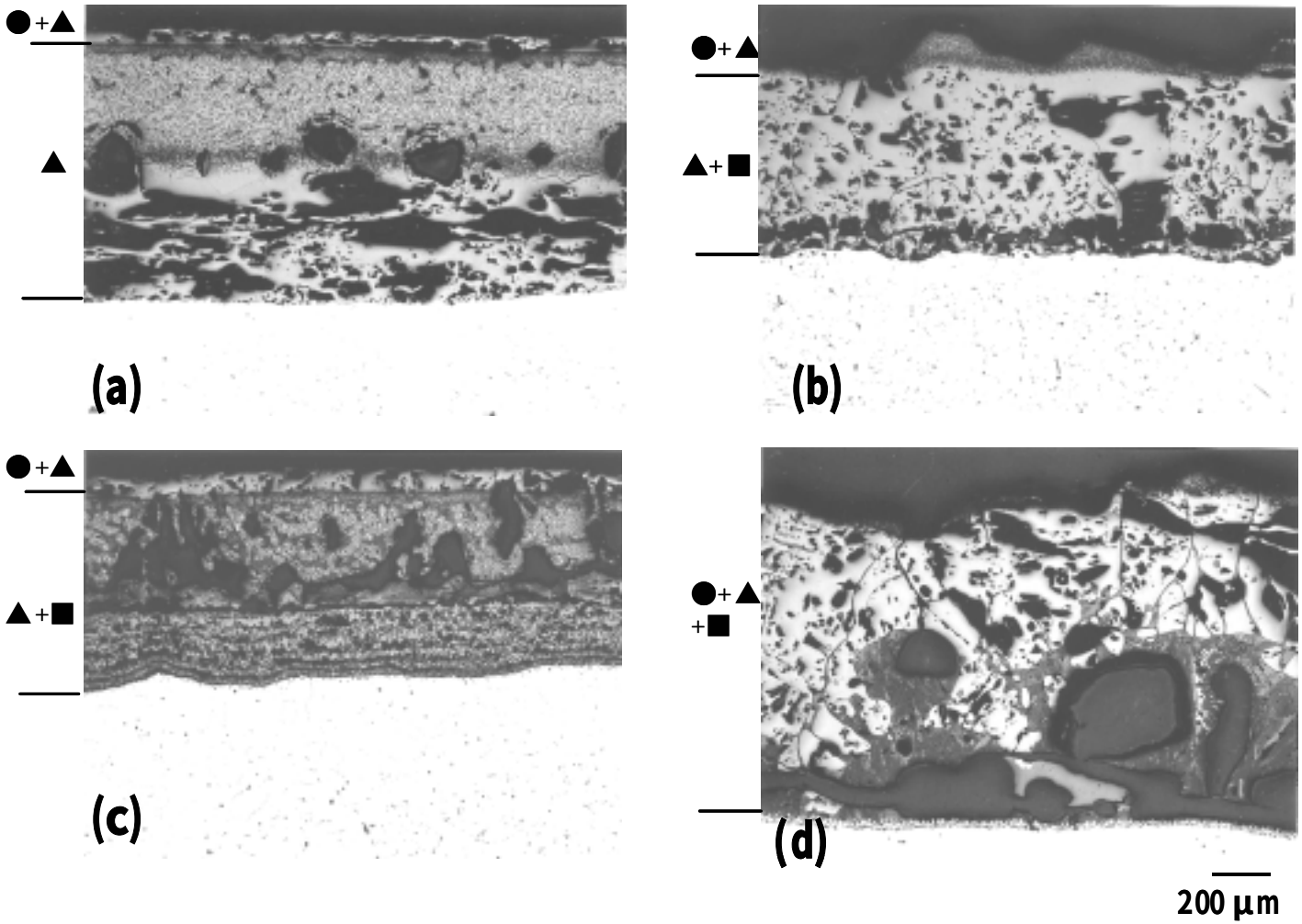


Fig. 2-8 Cross sections of the Si containing steels oxidized at 1200 ℃

(a) Si: 0 mass% (b) Si: 0.5 mass% (c) Si: 1.5 mass% (d) Si: 3.0 mass% (★ α -Fe_2O_3, ●Fe_3O_4, ▲FeO, ■Fe_2SiO_4)

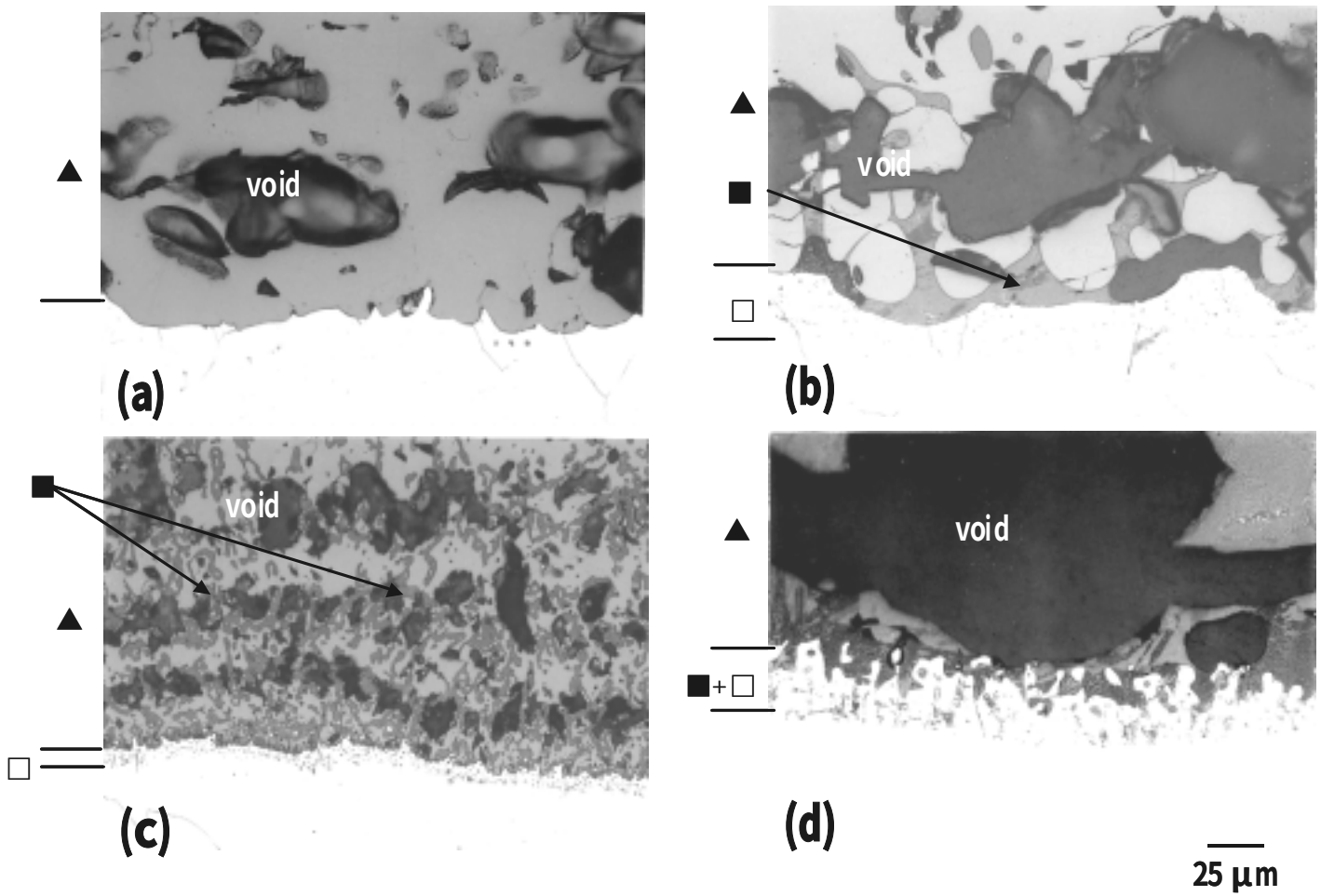


Fig.2-9 Cross sections of scale/steel interface of the Si containing steels oxidized at 1200 °C.
(a) Si: 0 mass% (b) Si: 0.5 mass%(c) Si: 1.5 mass% (d) Si: 3.0 mass% (★ α -Fe_2O_3, ●Fe_3O_4, ▲FeO, ■Fe_2SiO_4, □SiO_2)

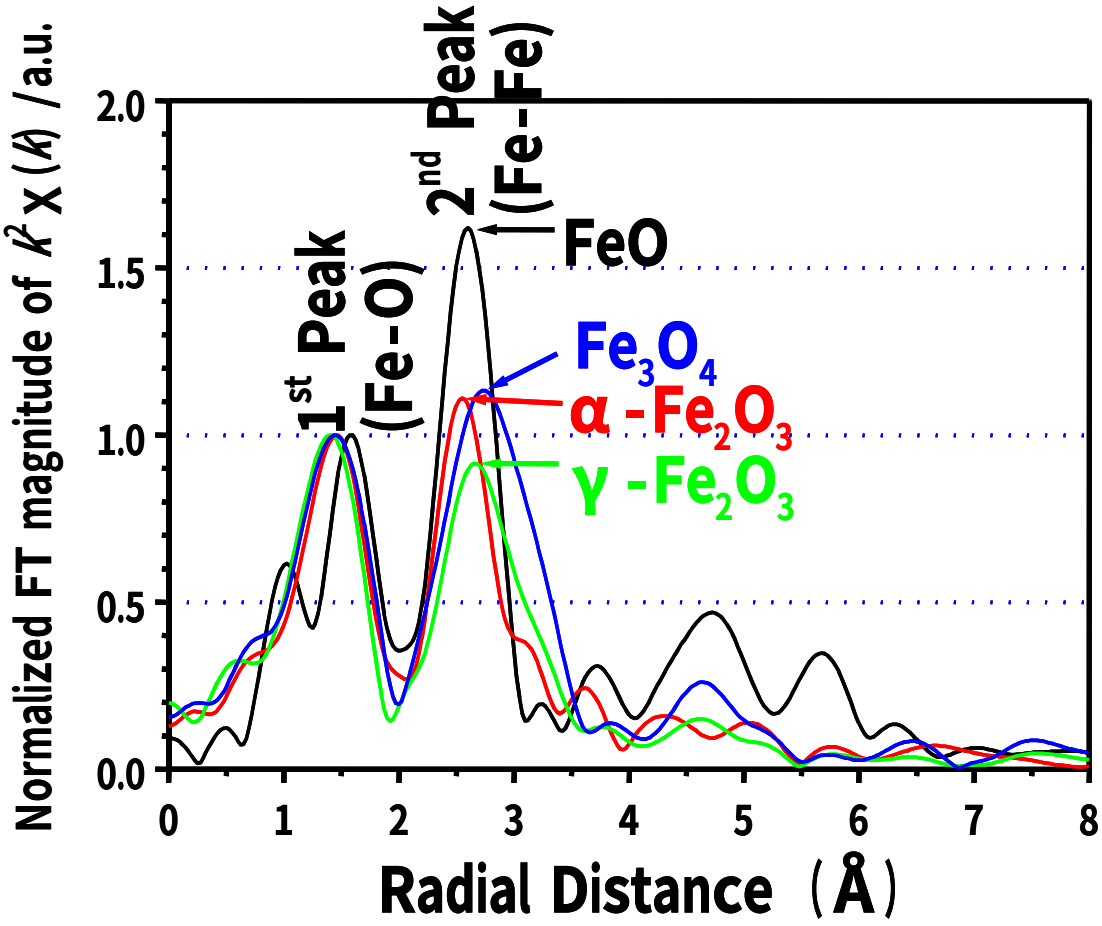


Fig.2-10 RDF of standard iron oxide

1100 ℃, 1200 ℃での内層スケールの Fe-K 吸収端スペクトルを Fig.2-11,12 に示す。1100 ℃, 1200 ℃ のいずれにおいても Si 量の増大とともに第 2 ピーク強度が概ね減少した。

各酸化物における第2ピーク強度とFe-0の最隣接距離に相当する第1ピーク強度の比を求め、各温度の内層スケール構造に及ぼすSi濃度の影響を調べた結果をFig.2-13に示す。1100 ℃, 1200 ℃いずれの温度においても、Si濃度が増大すると内層スケールの構造は高次酸化物に移行する傾向が見られた。

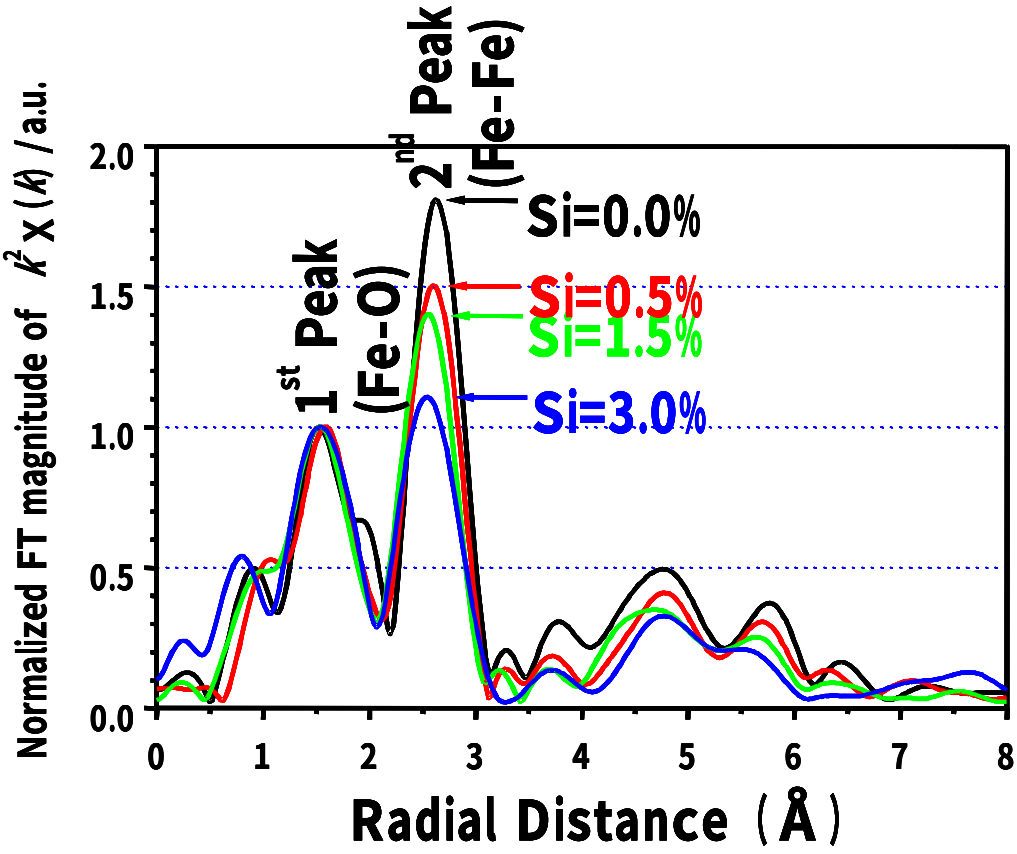


Fig.2-11 RDF of inner scales formed at 1100 ℃

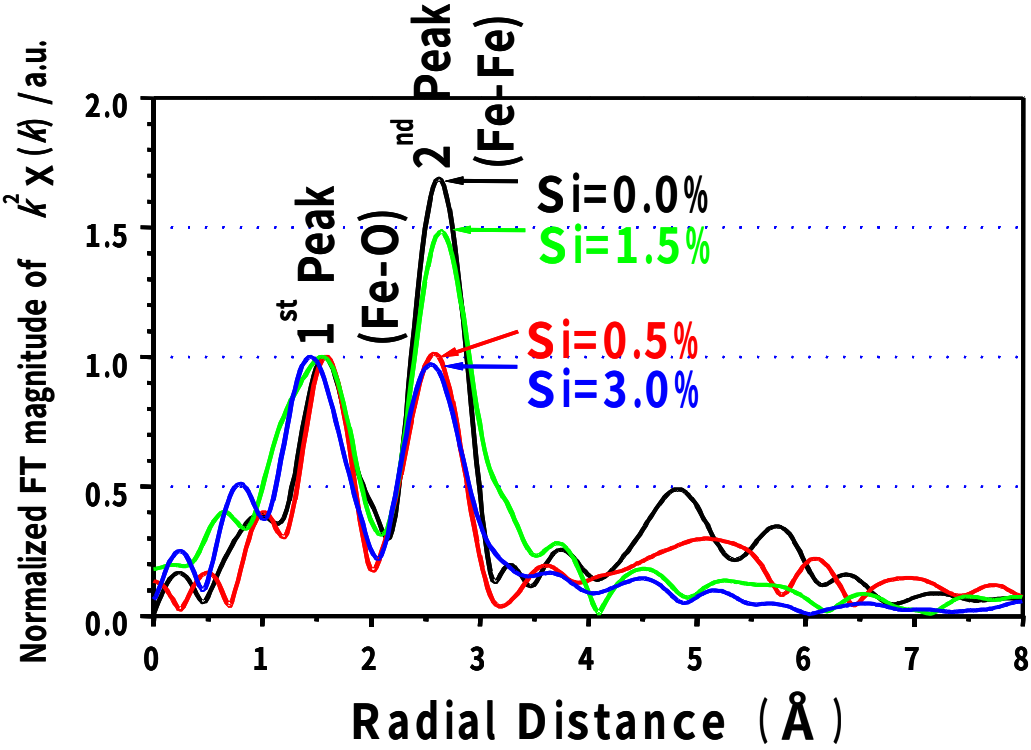


Fig.2-12 RDF of inner scales formed at 1200 ℃

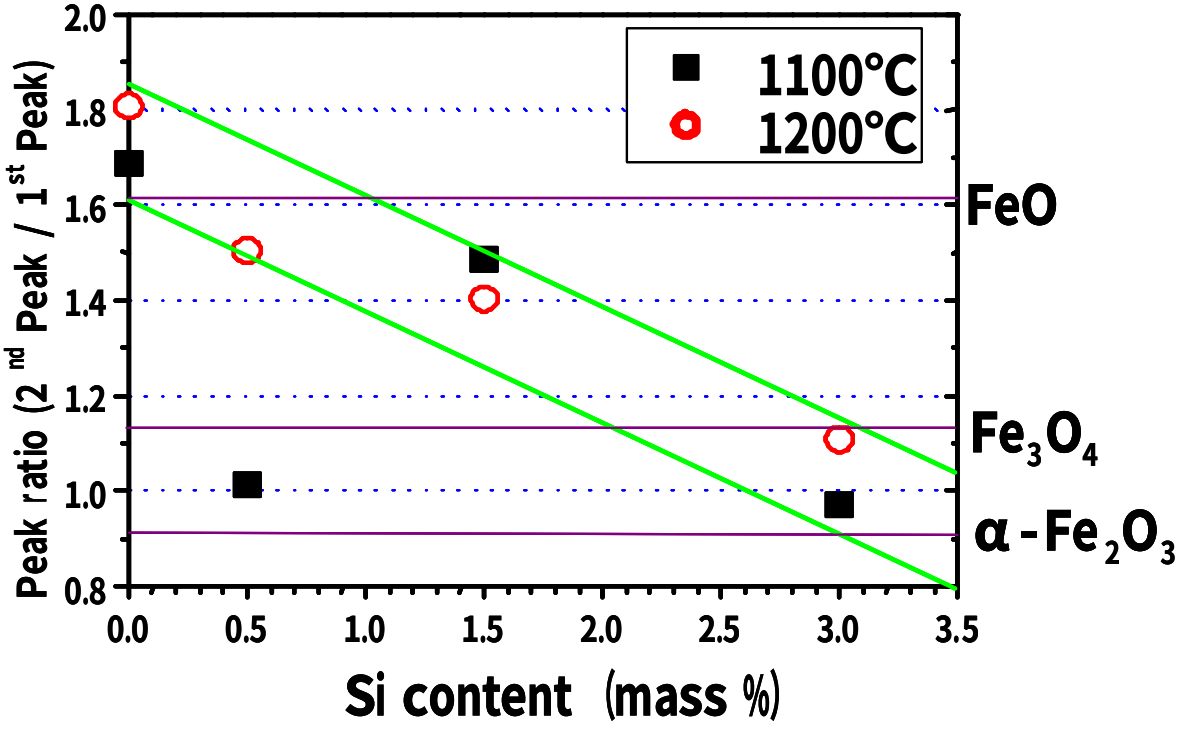


Fig. 2-13　Effect of Si content on the peak ratio (Fe-Fe)/(Fe-O)

Si-K 吸収端についても同様に、標準 Si 酸化物の RDF スペクトルのシミュレーションを行い、1100 ℃, 1200 ℃の内層スケールの Si-K 吸収端スペクトルを測定した。

Fig.2-14 に Si 系酸化物の RDF 標準スペクトルをシミュレーションにより求めた結果を示す。SiO_2 のメインピークは 1.844 keV、Fe_2SiO_4 では 1.848 keV であり、Fe_2SiO_4 の比率が高まるとスペクトル全体が高エネルギー側にシフトし、1.848 keV ピークが顕著になる。

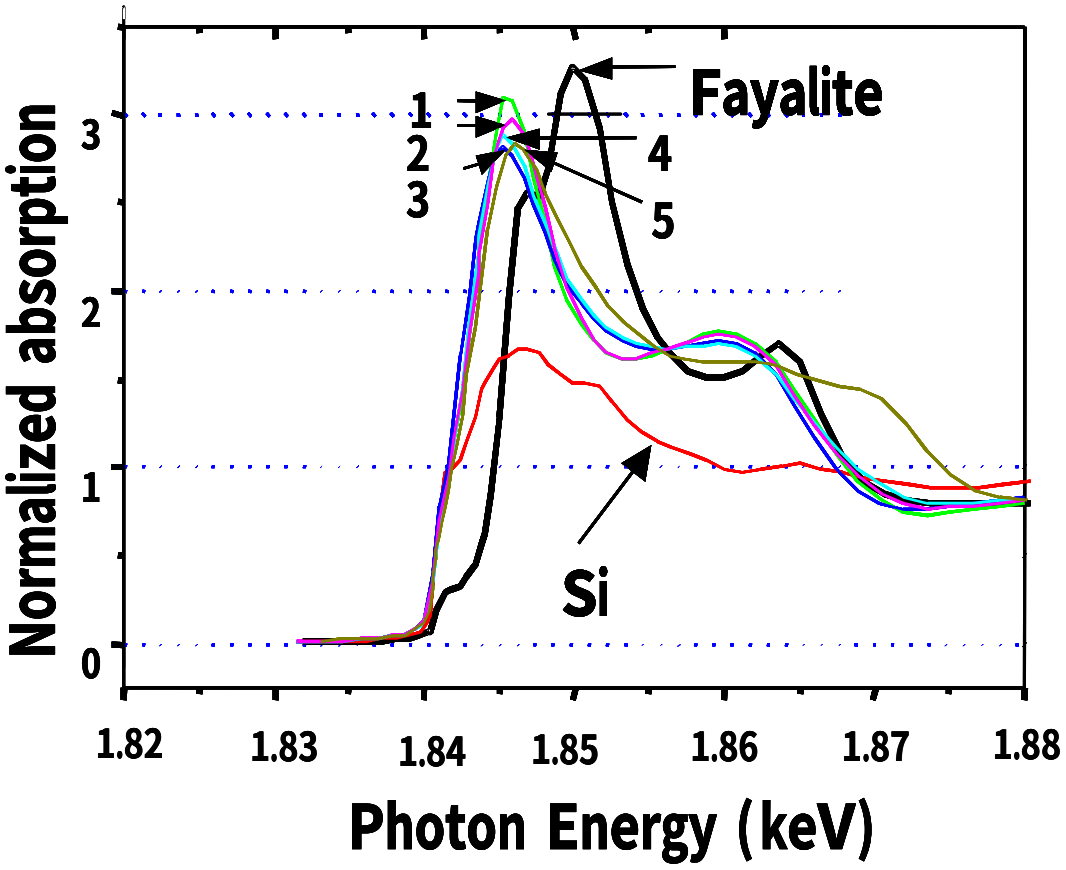


Fig.2-14 K edge XANES spectra of Si oxides around Si atoms

1: SiO_2 (α-quartz) 2: cristobalite(low) 3: SiO_2(β-quartz) 4: tridymite

1100 ℃, 1200 ℃での内層スケールの Si-K 吸収端スペクトル（規格化後）を Fig.2-15,2-16 に示す。1100 ℃でのスペクトルは、Si 量が増えるほど吸収端位置が高エネルギー側にシフトし、1.848 keV ピークが顕著となった。したがって、Si 量の増加に伴って、内層スケールは SiO_2 と Fe_2SiO_4 からなる構造から Fe_2SiO_4 主体の構造へ変化したものと考えられる。一方、1200 ℃では Si 量が増えても吸収端位置はほぼ同じであり、内層スケールの構造は Si 量に依らず Fe_2SiO_4 であると推察される。規格化前の Si-K 吸収端スペクトルで Si 量の影響を調べた結果を Fig.2-17 に示す。Si 量の増加に伴って Fe_2SiO_4 のピーク強度は増大した。

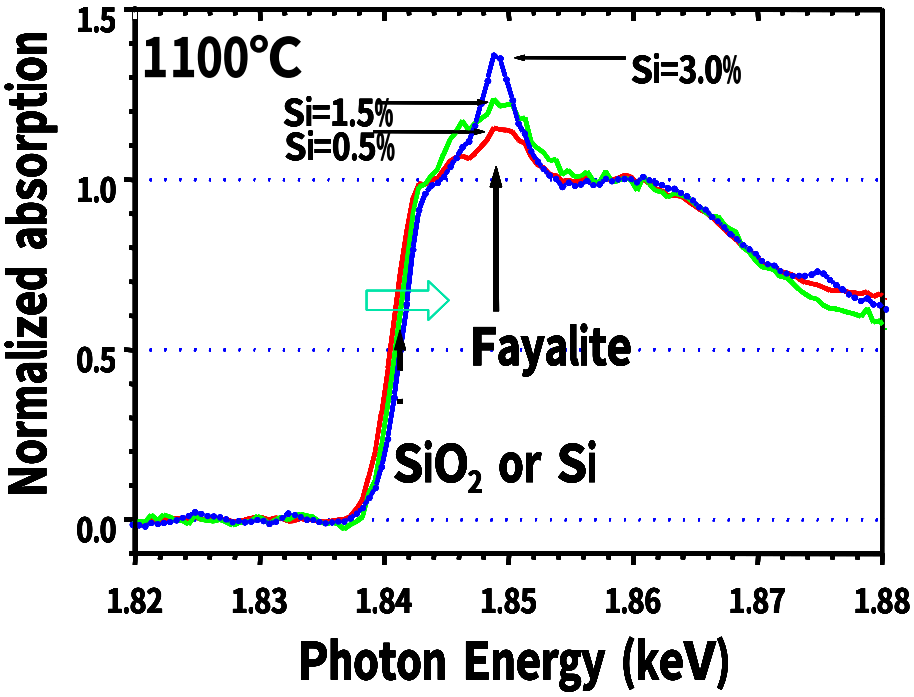


Fig.2-15 K edge XANES normalized spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1100 °C.

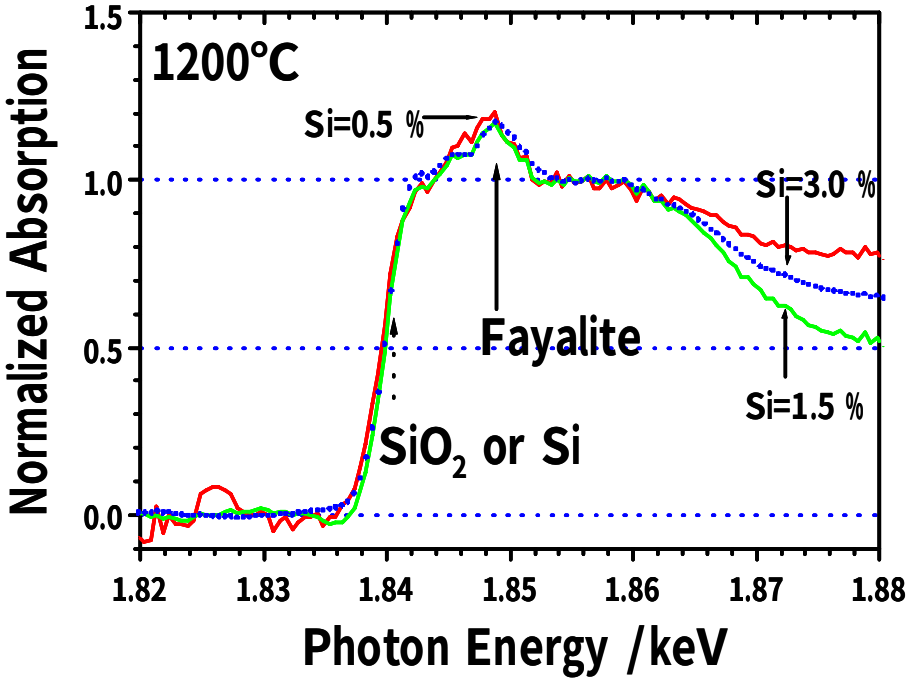


Fig.2-15 K edge XANES normalized spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1200 °C.

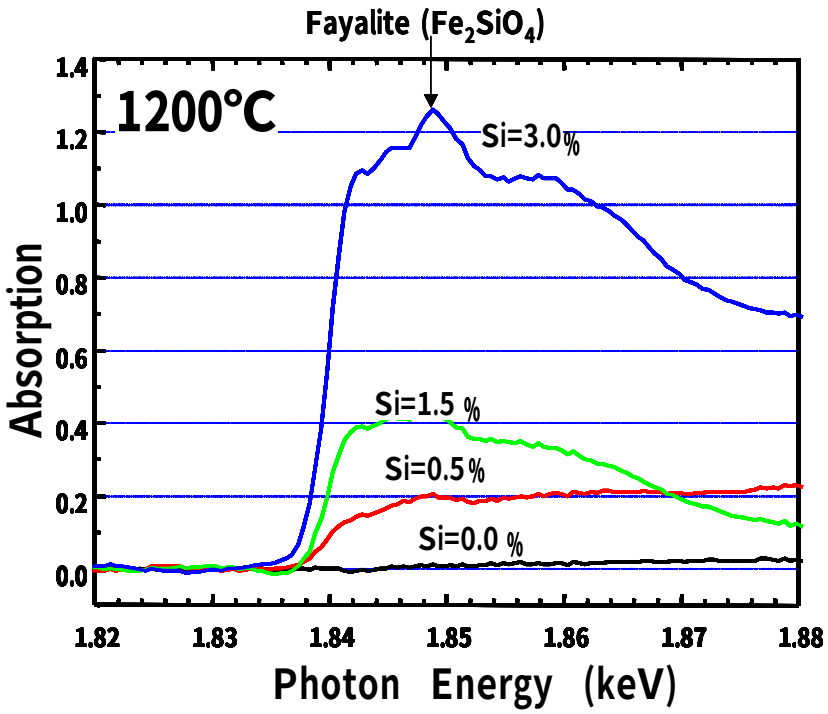


Fig. 2-17　K edge XANES spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1200 ℃

以上の結果をもとに、Si 含有鋼の燃焼ガス雰囲気中で生成する 1 次スケール構造に及ぼす、Si 量、加熱温度の影響を Fig.2-18 に模式的に示す。

1100 ℃においては、Si 量の増加に伴い、概ね酸化量は減少した。低 Si 鋼では合金表面に細かく分布した SiO_2 が FeO と反応することにより Fe_2SiO_4 粒が生成して、FeO 内に取り込まれていく [5] が、Fig.2-5,2-6 に示されるように、Si 量の増加に伴い Fe_2SiO_4 の比率が高まり、Fe_2SiO_4 が層状に厚く生成する。さらに、Fig.2-13 からも示されるように、内層スケール中の Fe 酸化物の構造は Si 量の増加に伴って高次酸化物に変化する。以上の結果より、酸化初期に SiO_2 が生成し、FeO と反応して Fe_2SiO_4 粒子が生成し始め、内層スケールは FeO と Fe_2SiO_4 の混在層となるが、Si 量の増加に伴って Fe_2SiO_4 が増え、Fe^{2+} イオンの外方への拡散を抑制するとともに表面からの O^{2-} イオンの拡散が進行し、内層スケールが Fe_2SiO_4 と高次酸化物 (Fe_3O_4) の混在層となって緻密化したために外層スケールの成長が抑えられ、酸

化増量が減少したと考えられる。3 mass% Si 鋼においては、内層スケール層による Fe^{2+}イオン拡散抑制が特に顕著であり、表面からの O^{2-}イオンの拡散がより支配的となるため、外層スケールとしてα-Fe_2O_3,Fe_3O_4の高次酸化物のみが形成されたと考えられる。

1200 ℃においては、1100 ℃酸化時と比較して酸化量が増えた。また、Si 量が 0.5 mass%までは酸化量が増え、1.5 mass%まで一旦酸化量が減少した後、さらに Si 量が増加すると酸化量が急増した。FeO-SiO_2 系状態図 [18] からも示されるように、1200 ℃では液相が生成する。液相では Fe^{2+}イオンの拡散が容易と推測できるため[19]、Fe_2SiO_4が固相である 1100 ℃の場合と比較して下地鋼から FeO への Fe^{2+}イオンの供給が増加してスケール成長が促進されたと考えられる。また、XAFS 測定より Si 量の増加に伴って液相の Fe_2SiO_4量の増加を示唆する結果が得られており、Fe^{2+}イオンの拡散経路が増加したために酸化量が増大するものと考えられるが、0.5 %～1.5 %の間で酸化量が減少した原因についてはさらに詳細な検討が必要である。

一方、Si 量の増加に伴って、スケール内の気孔径が大きくなり、3 %Si 鋼ではスケール/鋼界面近傍に発生した肥大化した気孔周辺で剥離していた。溶融したFe_2SiO_4が気孔の凝集を促進する [19]と報告されており、Fe_2SiO_4量の多い 3 %Si 鋼で気孔の肥大化がより顕著となったと考えられる。

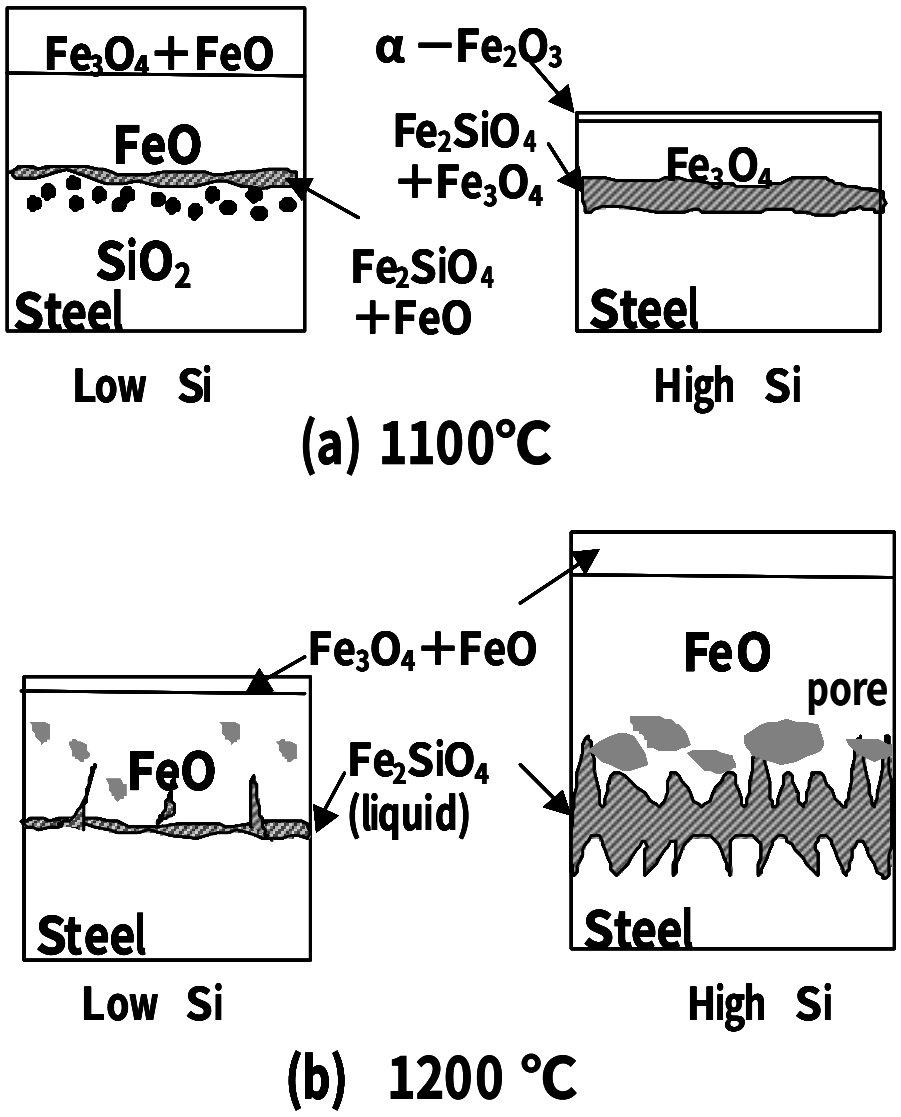


Fig.2-18 Schematic diagram of the influence of Si content on the scale structure of the primary scales

2.3.2 スケールの高温密着性に及ぼすスケール構造の影響

内層スケールの密着性について、1000 ℃で高温圧縮後の試験片のスケール残留面積率で評価した結果を Fig.2-19 に示す。

1100 ℃での内層スケールの残留面積率は、Si 量が増加するほど増え、鋼との密着性が高まる傾向が見られた。Si 量の増加に伴って、内層スケールは Fe_2SiO_4 の増加が原因で Fe_3O_4 との混在層となって緻密化し、剥離性が劣化したと考えられる。

一方、1200 ℃においては、Si 量が 1.5 mass% Si までは残留面積率に及ぼす Si 濃度の影響は小さく、3 mass% Si まで増加すると残留面積率が 1.5 mass% Si までの値の約 6 倍まで急増した。本密着性評価の条件下では、1.5 mass% Si までは液相化した Fe_2SiO_4 を含む外層スケールのほぼ全体が除去されて鋼表面が露出し、スケールの残留面積率は低い値となった。しかしながら 3 mass% Si では鋼内部に浸潤した Fe_2SiO_4 は除去できず、剥離後も試験片のほぼ全面に内層スケールが残った。したがって、Fe_2SiO_4 が界面に固相で存在する場合は密着性増加の原因となるが、液相化した場合は FeO の成長が促進されるとともに、スケール内の気孔が増大することから、スケールが脆くなり密着性が低下するものと考えられる。ただし、液相量が増え、鋼まで浸潤した場合は密着性増加の原因となり、スケールの剥離が困難となる。

以上の結果から、1.5 mass%までの Si 量を含有する Si 含有鋼のスケール剥離性改善には、Fe_2SiO_4 の融点以上となる加熱温度でスケールを生成させることによって、デスケーリング時にスケール全体が除去され、スケールの剥離性が改善されると考えられる。3 mass%の Si を含有する鋼材においては、Fe_2SiO_4 の存在形態によらず、スケールが鋼材に強固に密着するため、スケールの剥離性を改善するためには、雰囲気制御や微量元素の添加など、Fe_2SiO_4 の生成を抑制する方策を検討する必要があると考えられる。

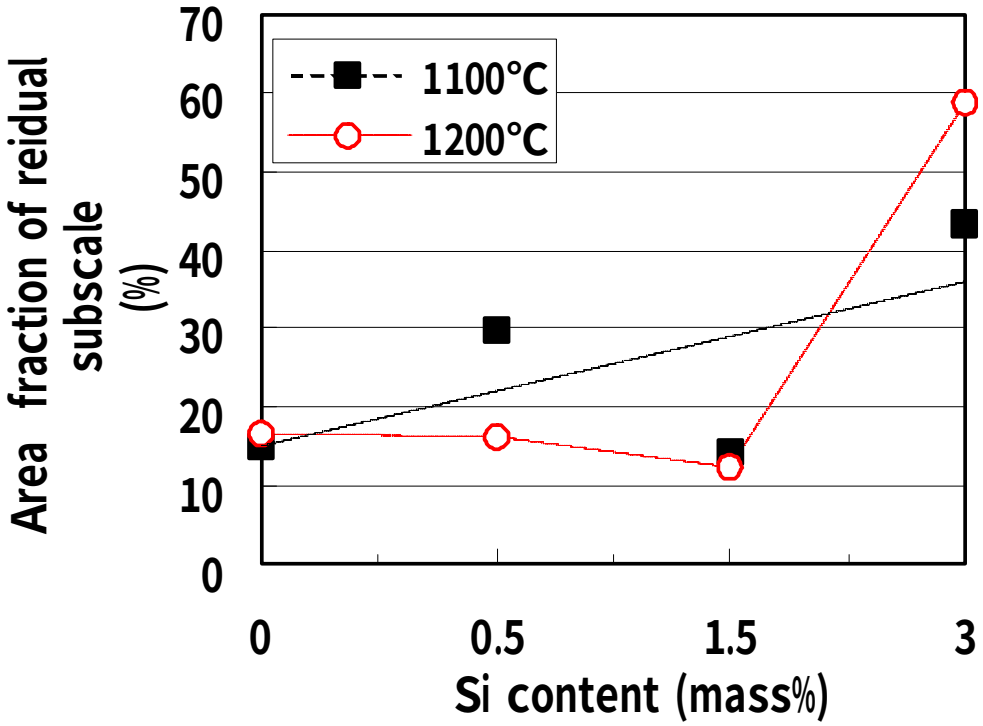


Fig.2-19 Effect of Si content on the adhesion of the primary scales

2.4 結言

Si 含有鋼の 1 次スケールの構造と高温密着性に及ぼす Si の影響について、顕微ラマン、XAFS を用いたスケールの微細構造解析と高温圧縮試験によるスケール密着性評価を行って調査した。Table 2-2 には、スケールの構造・密着性と Si の関係についてまとめた。Si 含有鋼の 1 次スケールの構造・密着性は Fe_2SiO_4 の融点を境として下記のような挙動を示した。

（1）Fe_2SiO_4 の融点以下である 1100 ℃の加熱では、Si 量の増加に伴って Fe_2SiO_4 が増加し、内層スケールは Fe_2SiO_4 と Fe_3O_4 の混在層となって緻密化する。内層スケールが下地鋼からの Fe^{2+} イオンの外方拡散を抑制し、O^{2-} イオンの内方拡散が進行した結果、外層スケールとして α－Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる高次酸化物が形成され、スケール厚みが減少する。Si 量の増加に伴う内層スケールの密着性の増加は、内層スケールの緻密化に起因すると考

えられる。

（２）Fe_2Si0_4の融点以上となる 1200 ℃の加熱では、Si 量の増加に伴って液相化したFe_2Si0_4量が増大し、下地鋼から Fe0 への Fe^{2+}イオンの拡散経路が増えた結果、Fe0 の成長が促進され、スケール厚みが増加する。その結果、密着性は低下するが、高 Si 濃度の場合は、液相化した Fe_2Si0_4 が鋼側に浸潤し、スケールの剥離性を劣化させる。

Table 2-2　Influence of Si on the scale structure and adhesion at high temperature.

	Low　⇨ Si　High	
1373K	SiO_2+Fe_2SiO_4+FeO Weak adhesion	Fe_2SiO_4+ Fe_3O_4 Strong adhesion
1473K	FeO + Fe_2SiO_4(liquid) Weak adhesion (Si: 0-1.5%)	 Strong adhesion (Si: 3%)

参考文献

1) C. W. Tuck： Corros.Sci., 5(1965), 631.

2) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T. Narita： Tetsu-to-Hagane, 85(1999), 878.

3) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi

： CAMP-ISIJ, 16(2003), 1349.

4) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, M. Morikawa and M. Takeda

： Proc.2nd Int.Conf.EDEM, (2003).

5) N. Birks and G. H, Meier: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals (西田恵三、成田敏夫訳), 丸善, (1988), 119.

6) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda

： Tetsu-to-Hagane, 80(1994), 849.

7) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara： Tetsu-to-Hagane, 81(1995), 559.

8) T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara and H. Fujikawa：Tetsu-to-Hagane, 82(1996), 63.

9) M. Baroux ： Wire J., May (1979), 62.

10) T. Minamida, M. Murahashi, K. Ochiai and T. Nakamura：CAMP－ISIJ, 5(1992), 2067.

11) J. Robertson and M. I .Manning ： Mater.Sci.Technol., 6(1990), 81.

12) A. K. Ghosh and R. Rolls：IRON and STEEL, Feb (1972), 31.

13) M. Morita, M. Nishida and T.Tanaka ： Tetsu-to-Hagane, 68(1982), S438.

14) C. W. Tuck and J. Barlow ： IRON and STEEL, June(1969), 151.

15) F. Furunishi and M. Masuda ： Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 59.

16) A. Chopelas : American Mineralogist, 76 (1991), 1101.

17) K. Kusabiraki, R. Watanabe, M. Takeda, H. Anada ： CAMP－ISIJ, 16(2003), 1341.

18) 椙山正考 ： 金属材料の加熱と酸化, 誠文堂新光社, (1955) , 119.

19) T. Nakamura and M. Sato ： Tetsu-to-Hagane, 79(1993), 62.

第 3 章

2 次スケール成長に及ぼす Si の影響

～透過法による高温酸化過程のin－situ観察～

3.1　緒 言

鋼材の熱間圧延プロセスにおいては､加熱炉で生成された厚さ数mmの厚いスケール(１次スケール）を高圧水によりデスケーリングしたのち、熱間圧延されて製品となる。第２章で述べたように、１次スケールの除去が不十分であれば、スケール、特に Si 含有鋼の場合はファイアライト（Fe_2Si0_4）が押し込まれてスケール疵となり、製品の表面品質を悪化させる。

一方、加熱炉で生成された１次スケールがデスケーリングによって完全に除去できた場合においても、その後の圧延過程で引き続き高温状態で大気雰囲気に曝されるために、新たに厚み数μmから数十μmの薄い２次スケールが生成する。圧延による２次スケールの破壊や変形は、圧延後の表面性状に大きな影響を与える。しかしながら、加熱炉内で数十分で成長する１次スケールとは異なり、２次スケールは圧延工程において極短時間で成長するスケールであるため、酸化初期の挙動を明らかにする必要がある。しかしながら、２次スケールの成長機構については十分に解明されていない。

本章では、圧延過程における大気中の２次スケールの成長に着目し、大気雰囲気下における２次スケールの成長について、放射光を用いた in-situ 透過モード XRD によりスケール生成の初期過程を観察し､鋼材中の Si が２次スケールの成長挙動とその組成に及ぼす影響について述べる。

3.2　実験方法

3.2.1　供試材

Table 3-1 に示す種々の Si 量を含有する鋼から、15 mm×15 mm×0.5 mm 厚の板状試験片を切り出し、電解研磨を行って表面酸化皮膜を除去したものを測定に供した。

Table 3-1　Chemical composition of steels (mass %)

Steel	C	Si	Mn	P	S
Fe	0.1	<0.03	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.2Si	0.1	0.20	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5Si	0.1	0.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0Si	0.1	1.00	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.5Si	0.1	1.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-2.0Si	0.1	2.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-3.0Si	0.1	2.99	<0.05	<0.025	<0.025

3.2.2 in-situ 透過モード XRD によるスケール生成初期過程の動的観察

3.2.2.1 測定系の構成と測定方法

in-situ 透過モード XRD 測定は、SPring-8　BL16B2 で行った。Si（311）2 結晶分光器により得られる 50 keV の X 線を入射ビームとして用いた。

Fig.3-1 に測定系の構成を示す。測定試料の上流側には自動 4 象限のスリットを設置し、入射ビームの整形と光量の調整を行った。測定試料は 1000 ℃までの加熱・保持が可能で、雰囲気制御が可能な加熱炉内に設置した。加熱炉の下流側には、透過・回折した X 線を受光・増感し、可視光に変換する X 線イメージインテンシファイア（Fig.3-1 中、X 線 I.I. で表記。浜松ホトニクス製）と画像撮影用の高速度 CCD カメラ（Redlake MegaPlus 4.2i）を光軸に沿って配置した。CCD カメラの仕様は、解像度 2029×2044 pixels、ピクセルサイズ　9 μm 角、露光時間 10～100,000 ミリ秒である。

撮影画像の領域と分解能は、入射エネルギーと、測定試料～X 線インテンシファイア受光面間の距離（カメラ長）によって決定される。本研究では、カメラ長を 75cm とし、主成分であるα－Fe（110）回折より低角側の領域を詳細に観察するとともに、γ－Fe の観察も行えるようにした。面間隔(d 値)が既知のセリアナイト（CeO_2）の画像上の距離をもとに、d 値に変換する式を導出した。Fe および各種 Fe 酸化物の d 値をもとにそれぞれの各回折ピークを求めて Fig.3-2 に示すような各酸化物種に対応するテンプレートを作成した。得られた画像とテンプレートを比較して酸化物の同定を行った。

3.2.2.2 試料の加熱条件

(1) 大気中昇温過程におけるスケール生成挙動観察

種々の Si 量を含有する鋼試験片を大気中で室温から 900 ℃まで 20 ℃/min で昇温し、4 秒毎に透過 X 線回折像の撮影を行って、昇温中のスケール生成過程（各スケール層の生成順序）を連続的に観察した。

(2) 大気中等温過程におけスケール生成挙動観察

1.5 mass%Si 鋼について、900 ℃において大気中で保持した際のスケール生成過程を連続観察した。なお、昇温中は加熱炉内を Ar 雰囲気とした。900 ℃に達した後、大気を導入すると同時に透過 X 線回折像の撮影を開始し、900 ℃の高温保持状態でのスケール生成過程を連続的に観察した。降温時は再び Ar ガスを導入した。

(3) 雰囲気制御下におけるスケール生成挙動観察

0.2 mass% Si 鋼について、900 ℃において酸素分圧を制御した雰囲気下で保持した際のスケール生成過程を連続観察した。昇温中は加熱炉内を Ar 雰囲気とし、所定温度に達した後、下記組成のガスを注入した。

(a) Air + N_2_Mix　　：Air (0.5 L/min) + N_2 (0.5 L/min)

(b) Air（大気相当）　　：Air (1.0 L/min)

降温時は再び Ar ガスを導入した。

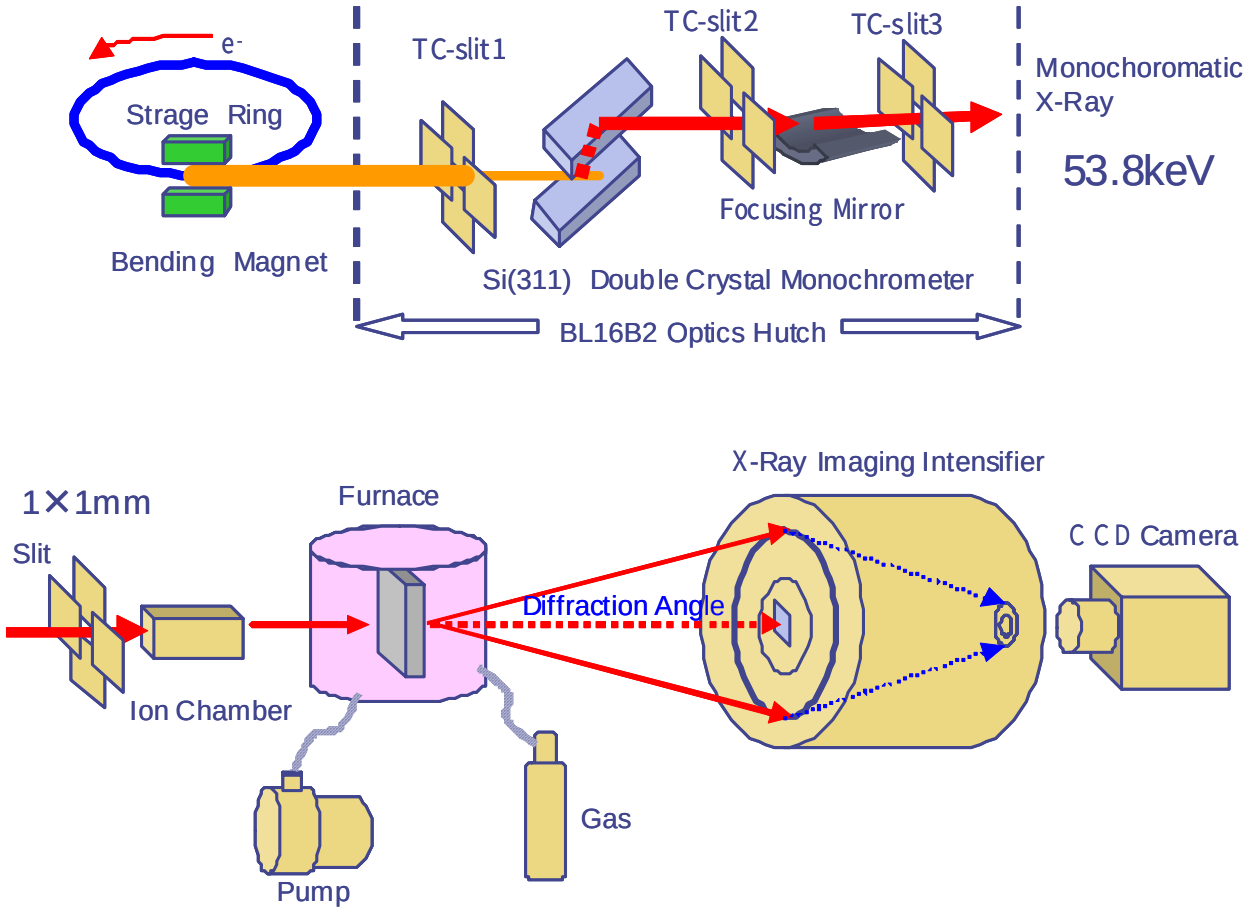


Fig.3-1 Schematic drawing of the apparatus for the in-situ XRD measurement.

(BL16B2)

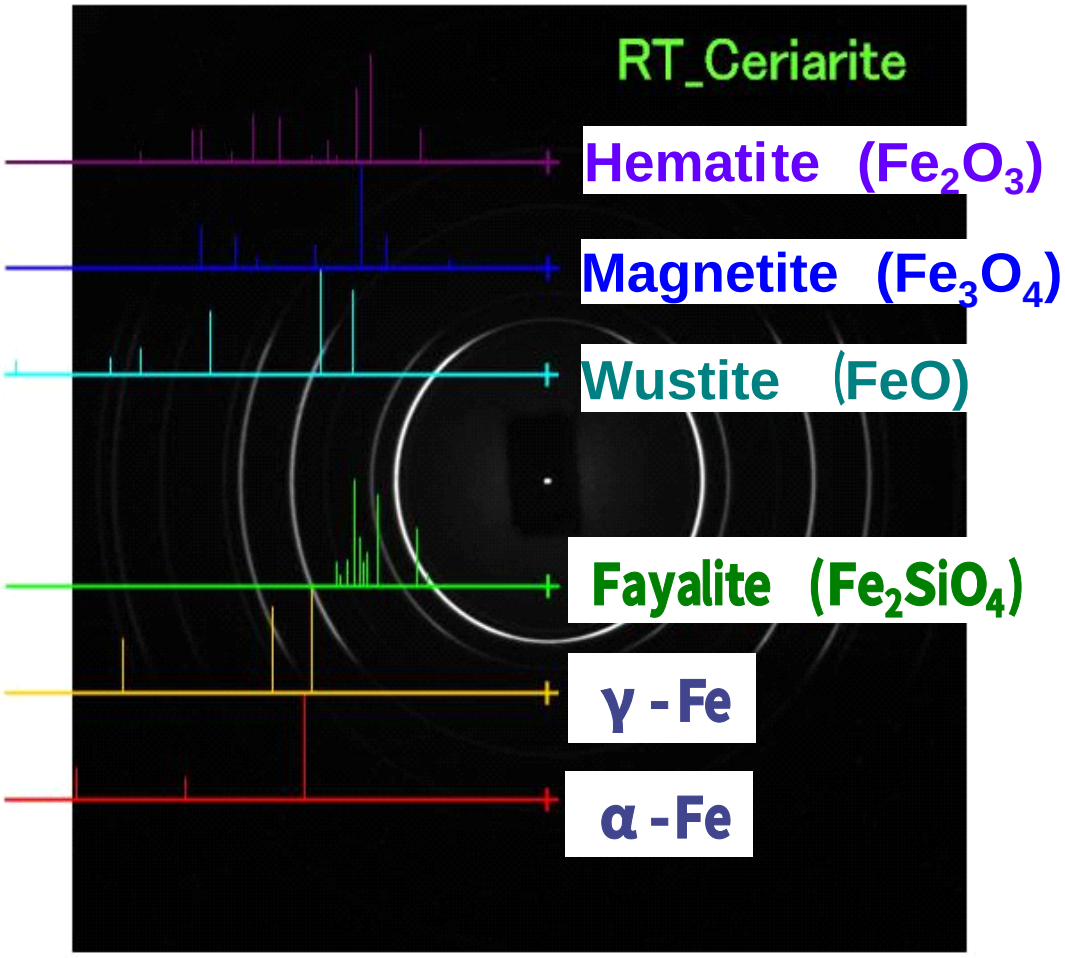


Fig. 3-2 Diffraction patterns of Fe and various iron oxides.

3．3　実験結果および考察

3．3．1　大気中昇温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察

Fig.3-3～3-9 に、種々の Si 量を含有する鋼を大気中にて、室温から 900 ℃まで 20 ℃/min で昇温させた際の回折パターンの変化挙動を示す。これらの回折パターンを Fig.3-2 に示すテンプレートをもとに解析し、各酸化物の種類を同定した。大気中昇温過程におけるスケール生成挙動に及ぼす Si の影響（各種酸化物：Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、Fe_2SiO_4 の生成温度）についてまとめると Table 3-2 のようになる。

マグネタイト（Fe_3O_4）はいずれの Si 量においても概ね 680 ℃近傍の温度で生成した。また、スケールの最外層に生成する高次酸化物であるヘマタイト（Fe_2O_3）は、Si 量が 0.5 %を超える鋼において、680 ℃近傍の温度で生成した。

また、ウスタイト（FeO）は Si を含有しない鋼では 680 ℃で生成したが、Si を含有する鋼では 800 ℃で生成した。ただし、Si 量が 1.5 mass%に増加すると FeO の生成は明確には認められなかった。

一方、ファイアライト（Fe_2SiO_4）は、Si 量が 0.5 mass%を超える鋼で生成し、その生成温度は Si 量の増加に伴って上昇し、Si 量が 0.5 mass%で Fe_2SiO_4 の生成温度は 680 ℃、Si 量が 3.0 mass%では 800 ℃であることがわかった。

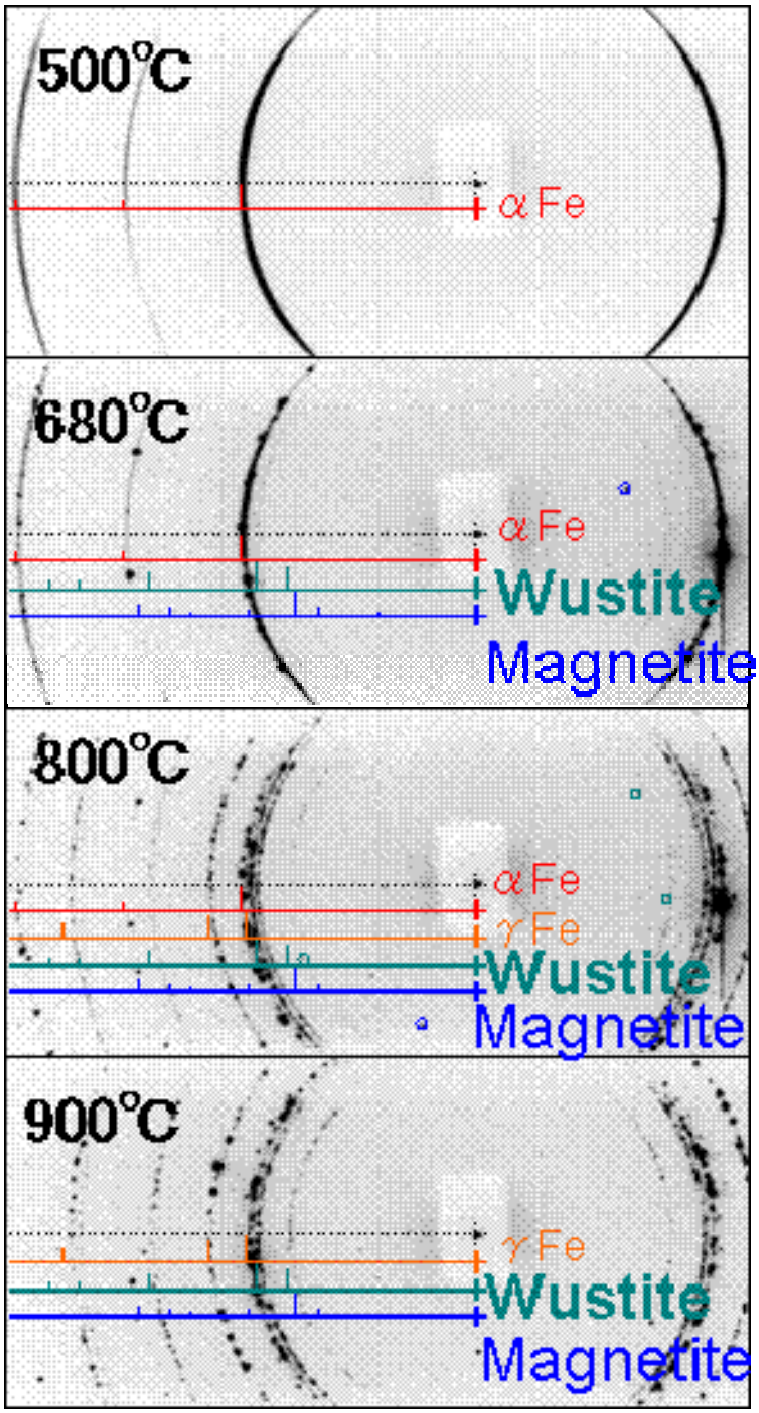


Fig.3-3 Diffraction patterns of scale formed on 0 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

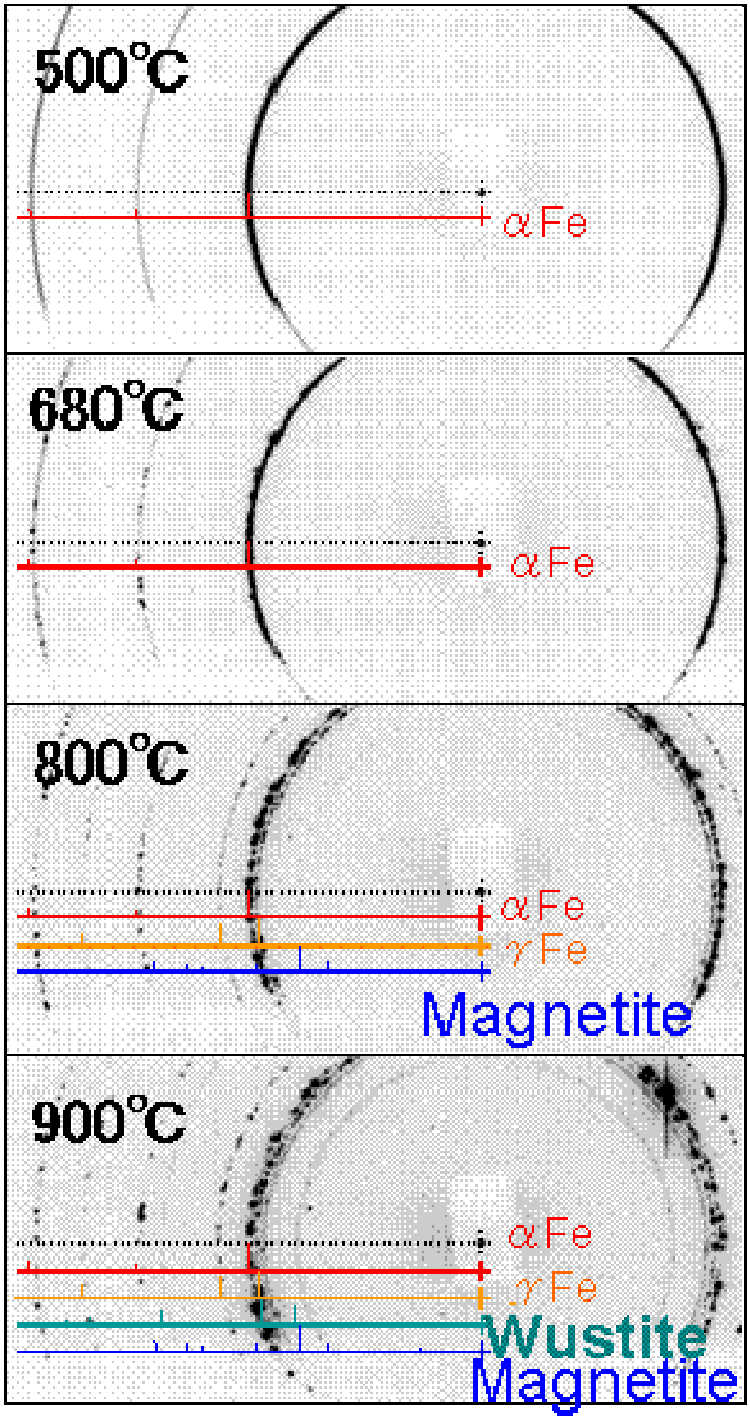


Fig.3-4 Diffraction patterns of scale formed on 0.2 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

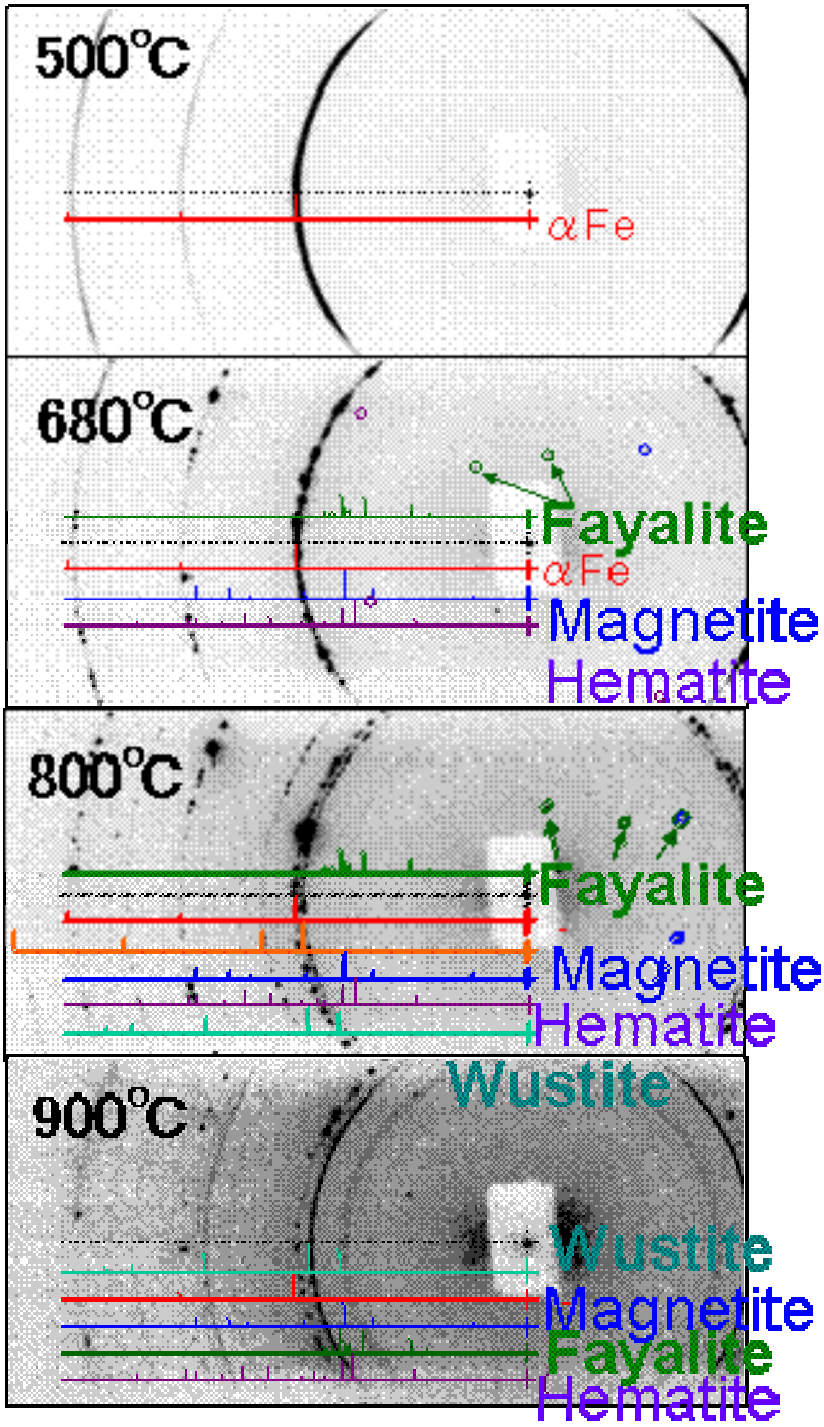


Fig.3-5 Diffraction patterns of scale formed on 0.5 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

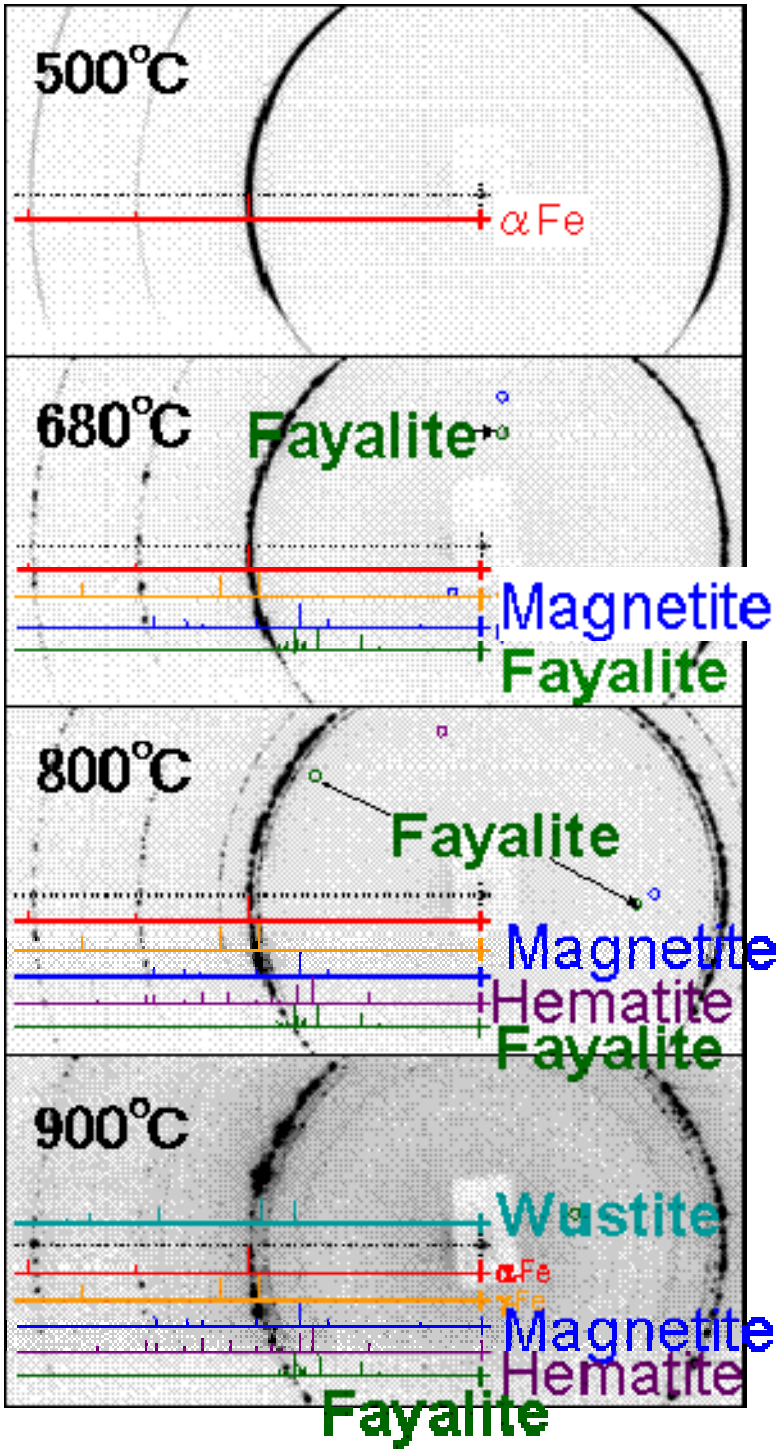


Fig.3-6 Diffraction patterns of scale formed on 1.0 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

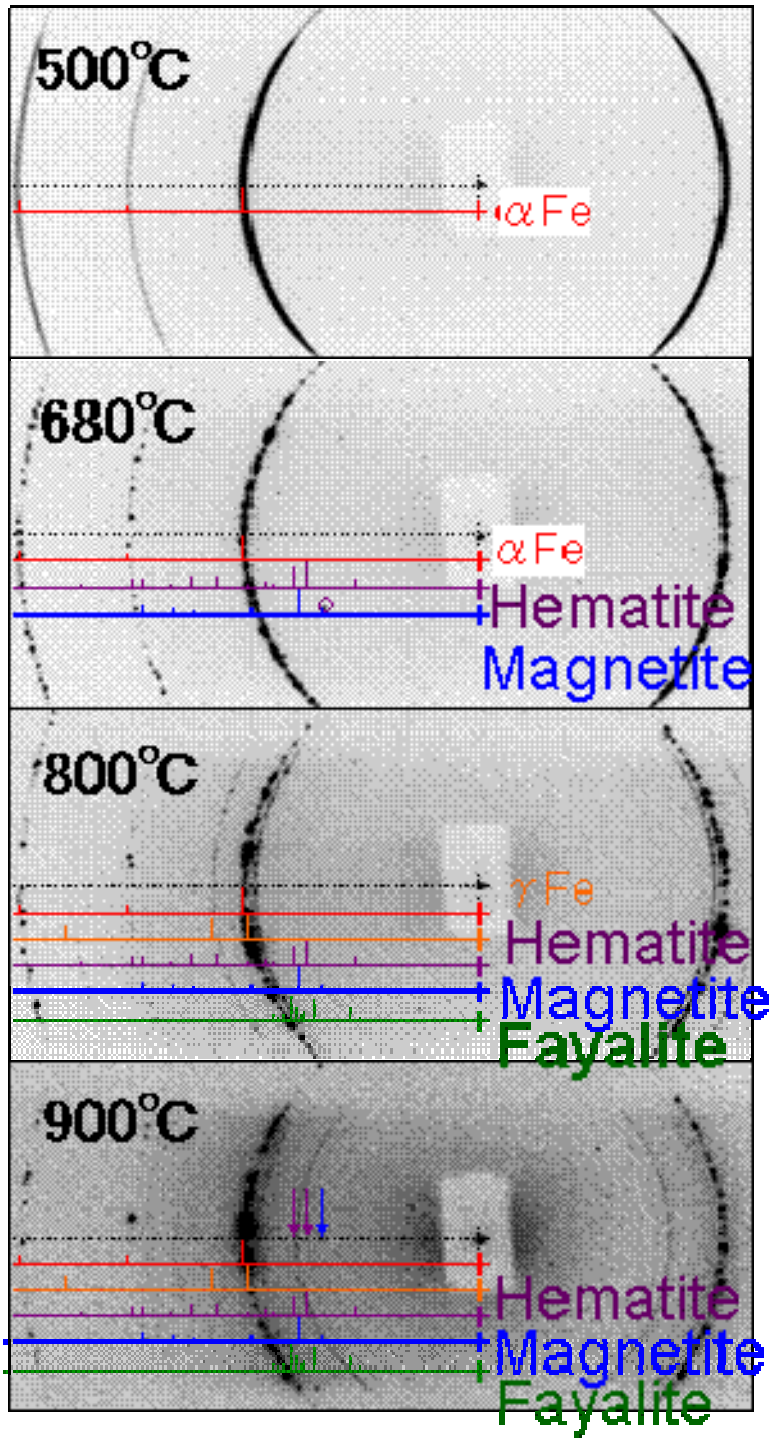


Fig.3-7 Diffraction patterns of scale formed on 1.5 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

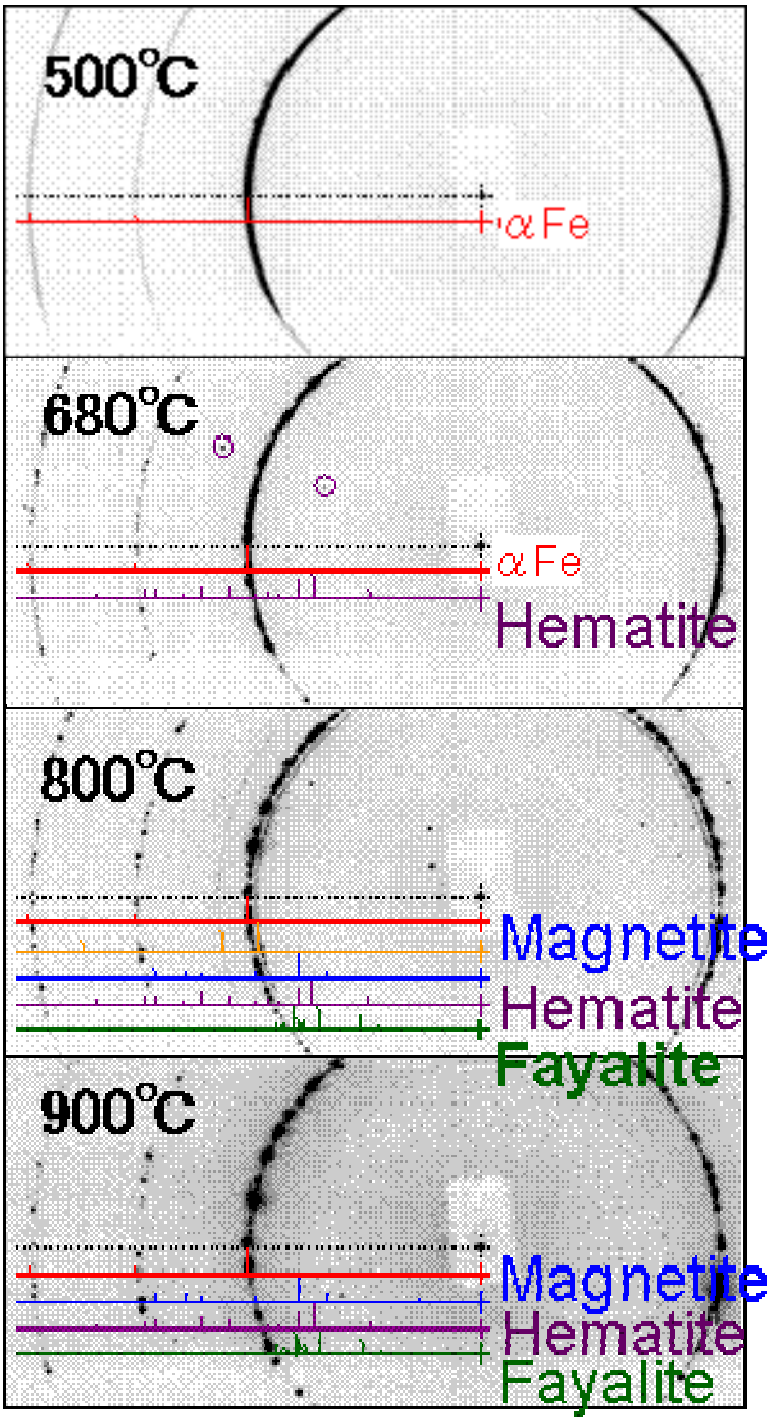


Fig.3-8 Diffraction patterns of scale formed on 2.0 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

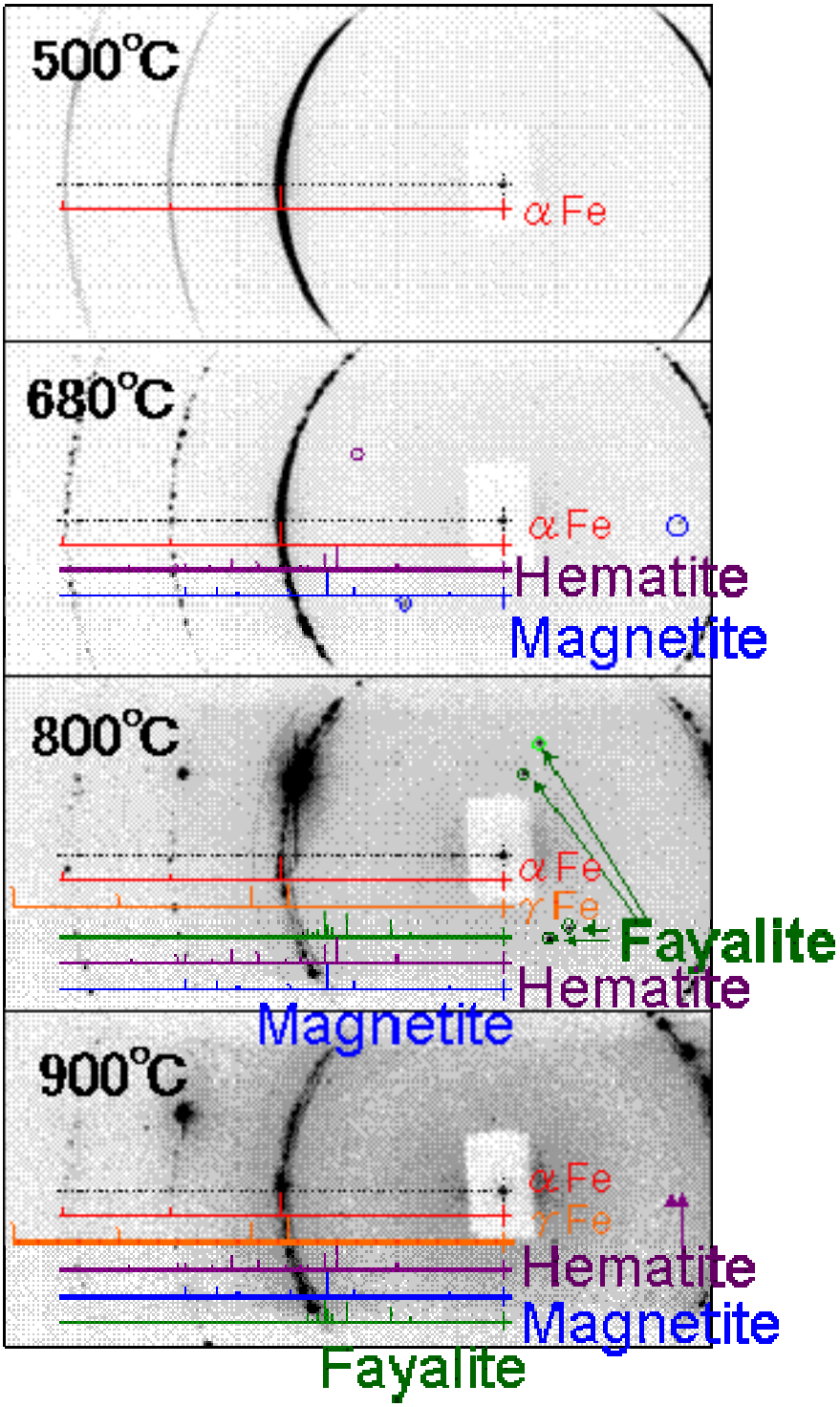


Fig.3-9 Diffraction patterns of scale formed on 3.0 mass% Si steel in air at 500-900 ℃.

Table 3-2 Oxidation behaviour on Si containing steel.

	500 ℃	680 ℃	800 ℃	900 ℃
Fe		Fe_3O_4, FeO		
Fe-0.2%Si	—	—	Fe_3O_4	FeO
Fe-0.5%Si	—	Fe_3O_4,Fe_2O_3,Fe_2SiO_4		FeO
Fe-1.0%Si	—	Fe_3O_4, Fe_2SiO_4	Fe_2O_3	FeO
Fe-1.5%Si	—	Fe_3O_4,Fe_2O_3	Fe_2SiO_4	
Fe-2.0%Si	—	Fe_2O_3	Fe_3O_4, Fe_2SiO_4	
Fe-3.0%Si	—	Fe_3O_4,Fe_2O_3	Fe_2SiO_4	

3.3.2 大気中等温過程におけるスケール生成挙動のin-situ観察

1.5 mass%Si鋼を大気中、900 ℃にて等温保持した際の各酸化時間における回折パターンをFig.3-10に示す。これらの回折パターンをFig.3-2に示すテンプレートをもとに解析し、各酸化物の種類を同定した。Fig.3-11には1.5 mass% Si鋼の各酸化時間におけるXRDスペクトル中の酸化物のピーク強度を求めて酸化物の定量を行った結果を示す。酸化時間60 sでヘマタイト（Fe_2O_3）、酸化時間300 sでマグネタイト（Fe_3O_4）、酸化時間1.8 ksでファイアライト（Fe_2SiO_4）およびウスタイト（FeO）の生成が認められた。Fig.3-3～3-9、およびTable 3-2に示すように、Si濃度が1.5 mass%以上の鋼を大気中で900 ℃まで20 ℃/minで短時間加熱する過程においては、ウスタイト（FeO）の生成は明確に認められなかった。しか

しながら、900 ℃で等温保持すると、1.8 ksの酸化でウスタイト（Fe0）とファイアライト（Fe_2Si0_4）の生成が認められた。さらに、Fig.3-11に示すように、時間経過に伴いマグネタイト（Fe_3O_4）の比率が増加、ヘマタイト（Fe_2O_3）は酸化初期に増加したのち、ほぼ一定の比率を示し、Fe_3O_4とFe_2O_3の比率の高いスケール組成となっていることがわかる。Fe_2SiO_4がFe^{2+}イオンの外方拡散を抑制した結果、Fe0の比率が減少し、高次酸化物（Fe_3O_4、Fe_2O_3）主体のスケール組成となったと考えられる。

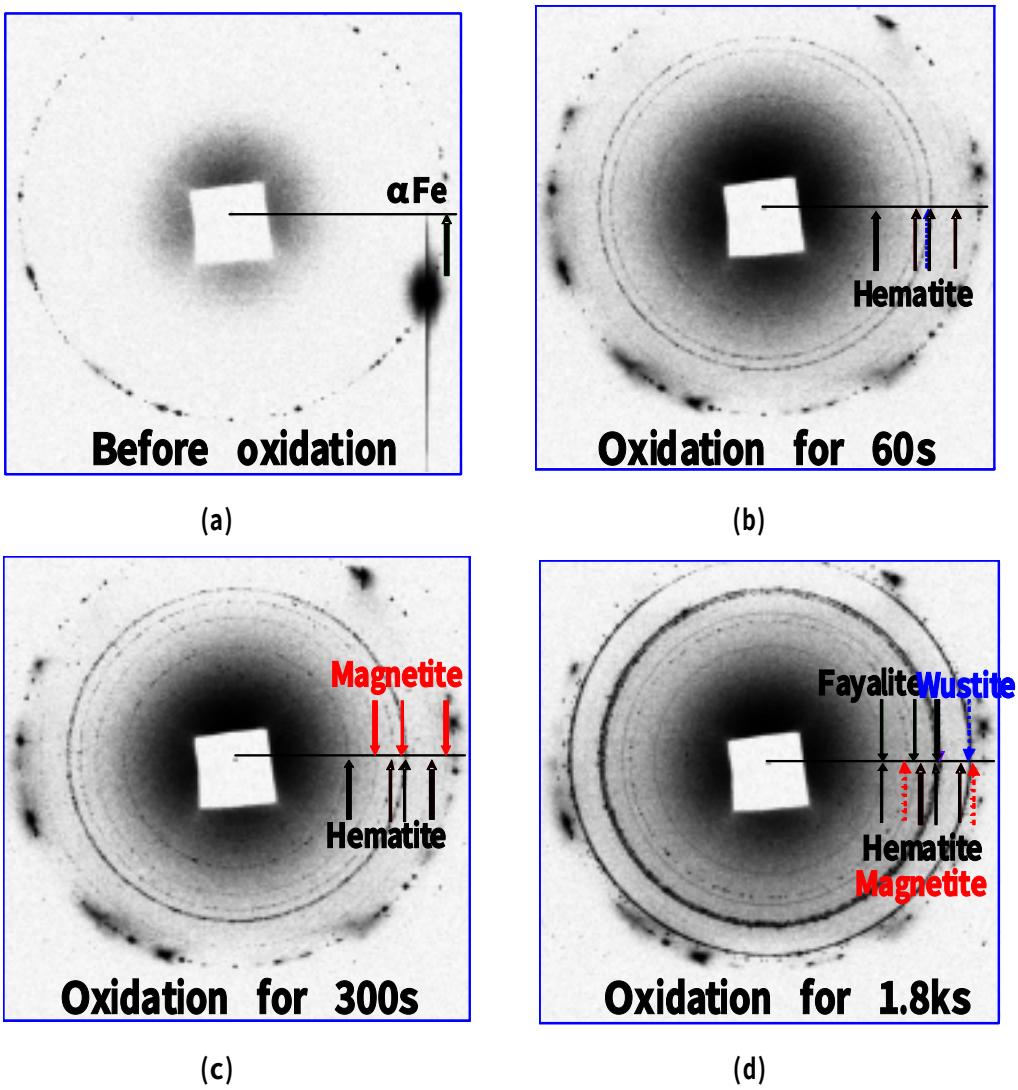


Fig.10　Change in diffraction patterns of scale formed on Fe-1.5 mass% Si in air at 900 ℃ for various oxidation periods.

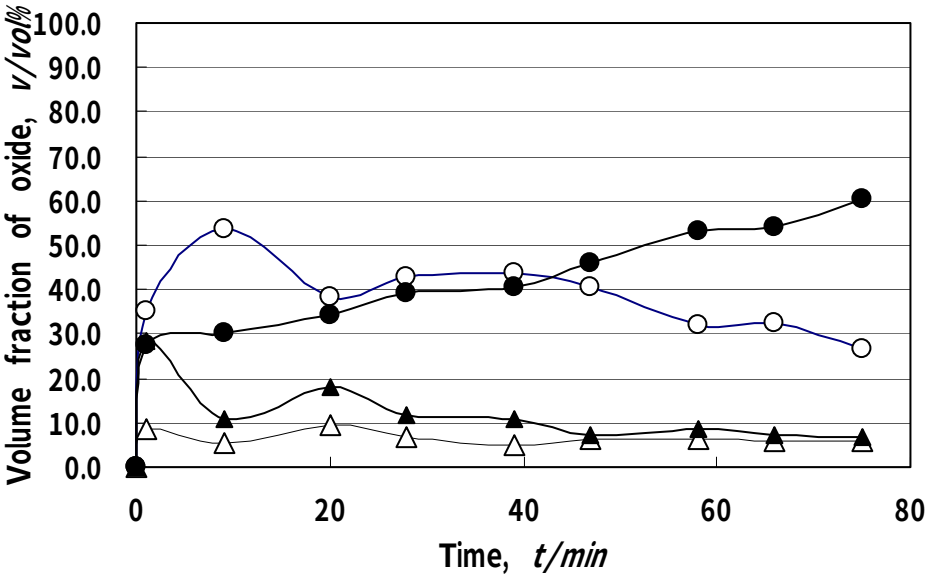


Fig.3-11 Time depencence of the oxidation behaviour on Fe-1.5 mass% Si in air at 900 ℃. (○Fe_2O_3, ●Fe_3O_4, △FeO, ▲Fe_2SiO_4)

3.3.3 スケール生成に及ぼす雰囲気(酸素分圧)の影響

0.2 mass%Si 鋼を対象に、高温保持（900 ℃）過程におけるスケール生成挙動を測定し、酸化挙動に及ぼす雰囲気（酸素分圧）の影響を調べた。

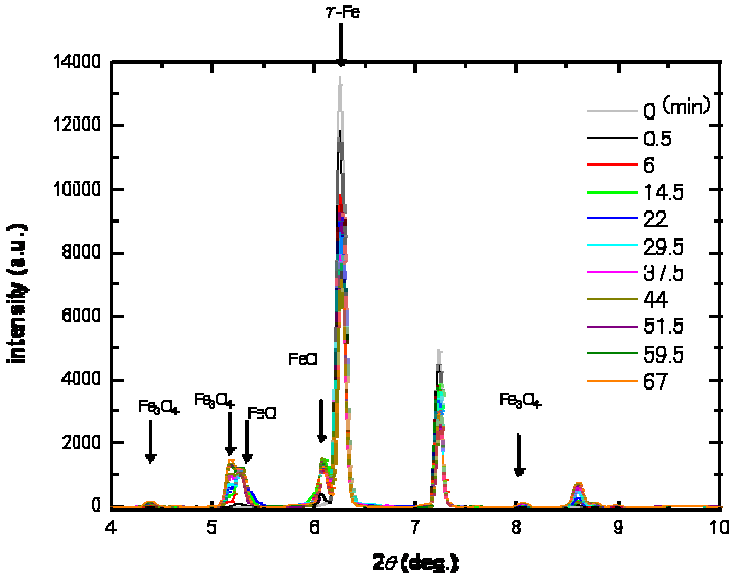
Fig.3-12(a)には、N_2-10 %O_2とした雰囲気、Fig.3-12(b)には大気相当の N_2-20 %O_2とした雰囲気における酸化過程での XRD スペクトルの時間変化を示す。さらに、Fig.3-12(a),(b)の XRD スペクトルの各酸化物のピーク強度（ピーク高さ）を求め、各酸化物の生成量の定量を行った結果をそれぞれ Fig.3-13 (a),(b)に示す。

N_2-20 %O_2 雰囲気における初期酸化においては、Fe_3O_4 主体のスケールとなるが、酸素分圧の低い雰囲気（N_2-10 %O_2）とすると酸化初期から FeO 主体のスケールとなる。これは雰囲気中の酸素分圧が少ないために、O^{2-}イオンの内方拡散が減って Fe^{2+}イオンの外方拡散が相対的に増加し、酸化初期に FeO が優先的に成長したためと考えられる。

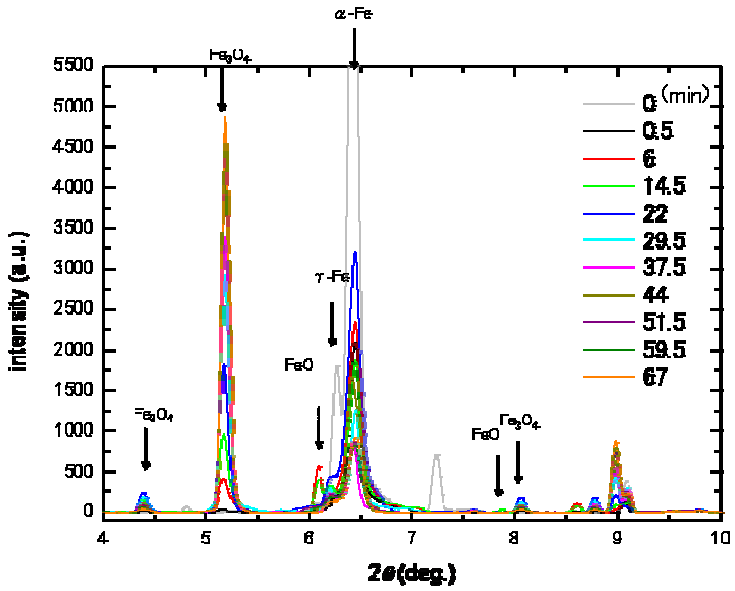
Fig.3-13(a)に示すように、N_2-10 %O_2雰囲気中の初期酸化で生成するウスタイト（FeO）

については、酸化時間の経過に伴い Fe0 の比率が減少し、その分 Fe_3O_4 の比率が増加する。また、雰囲気中の酸素分圧を増加させると（10 %O_2→20 %O_2）、Fe0 の比率減少（Fe_3O_4 の比率増加）が早まることが明らかとなった。酸素分圧の増加で、酸素の内方拡散が支配的となり、Fe_3O_4 の生成速度が増加したと考えられる。

以上の結果から、酸素分圧の影響によりスケール組成は大きく変動し、スケールの密着・剥離特性に大きく影響する可能性が考えられる。

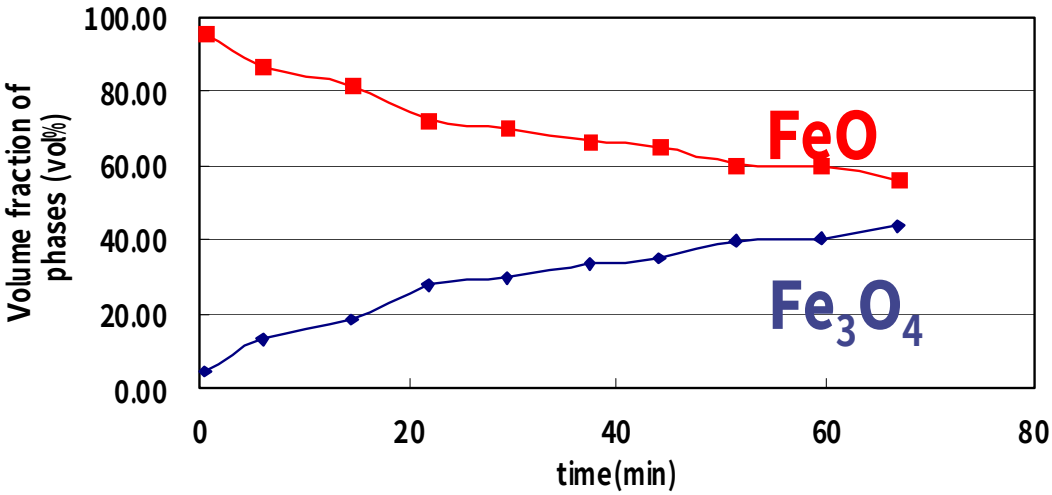


(a) N_2-10%O_2

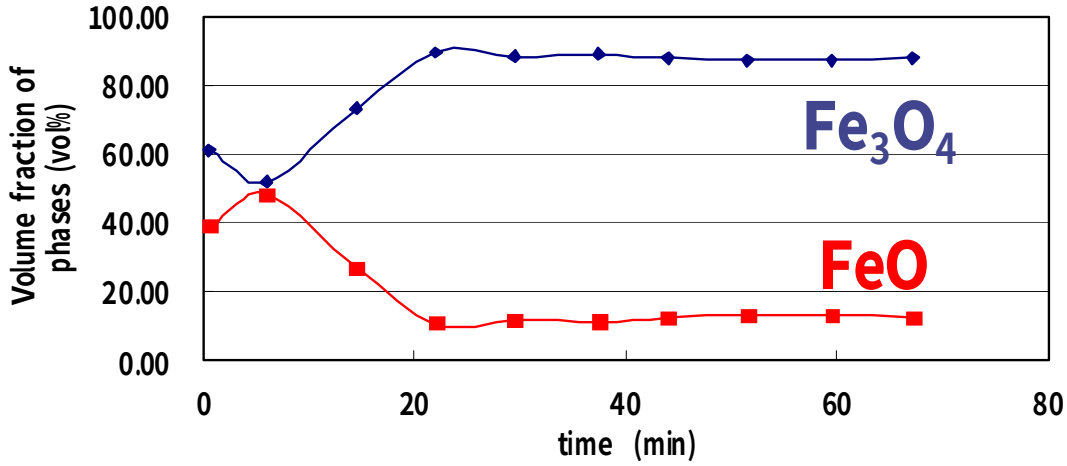


(b) N_2-20%O_2

Fig.3-12 Time dependence of the XRD spectrum during oxidation of 0.2 mass% Si steel.



(a) N_2-10 %O_2



(b) N_2-20 %O_2

Fig.3-13 Time dependence of the oxidation behaviour on Fe-1.5 mass% Si at 900 ℃.

3.3.4　大気中スケール生成に及ぼすSiの影響

実際の熱間圧延工程においては、600～1000 ℃前後の温度で圧延され、その際に極短時間の酸化で2次スケールが生成すると考えられることから、昇温過程の極短時間保持におけるスケール生成挙動のin-situ観察結果を中心に、2次スケールの生成について考察する。

大気中短時間酸化時のスケールの成長挙動に及ぼすSiの影響についてFig.3-14にまとめた。

大気中の短時間におけるスケールの成長にはSi量が大きく影響し、特にFe_2SiO_4、FeOの生成温度に敏感であることがわかった。鋼中のSiは鋼表面にSiO_2を生成して細かく分散し、SiO_2がFeOと反応してFe_2SiO_4を生成するとされている[1～6]。

SiO_2は非晶質のため、XRDでは検出されていないが、酸化初期に鋼表面にSiO_2の分散層が生成すると考えられる。しかしながら、Si量が0.2 %においては酸化初期のSiO_2が少ないために、Fe_2SiO_4は十分に生成しないと考えられる。一方で、SiO_2の分散層を介したFe^{2+}の外方拡散が優勢となり、Fe_3O_4が生成し、その後FeOが生成する。

Si量が0.5%まで増加すると680 ℃でFe_2SiO_4が生成し、Fe_2O_3とFe_3O_4も生成する。900 ℃まで上昇するとウスタイト（FeO）が生成する。Si量が増えると、酸化初期に生成するSiO_2が増え、SiO_2の分散層を介したO^{2-}イオンの内方拡散と母材の酸化により生成したFeOとSiO_2が反応してFe_2SiO_4が生成すると考えられる。Fe_2SiO_4層はFe^{2+}イオンの外方拡散を抑制し、表面からのO^{2-}イオンの内方拡散が支配的になるため、高次酸化物であるFe_3O_4とFe_2O_3が生成するが、温度が上昇すると、Fe_2SiO_4の保護性が弱くなり、Fe^{2+}イオンの外方拡散により外層スケール内にFeOを形成すると考えられる。

さらに、Si量が1.5 mass%まで増加するとFe_2SiO_4の生成温度が800 ℃に上昇することがわかった。Si量が増加すると、酸化初期に鋼材表面に連続的で保護性のあるSiO_2スケールが生成し、O^{2-}イオンの内方拡散が進行しにくいために、母材の酸化によるFeOの生成が困難であることから、Fe_2SiO_4が生成されにくいと考えられる。

また、Si量が1.5 mass%を超えると900 ℃に至るまでFeOの生成が認められないが、900 ℃で1.8 ks保持すると、FeOが生成した。酸化を長時間継続して酸素の供給を続けると、鋼材の表面近傍の酸素ポテンシャルが高まり、母材からFeOが生成し始めるとともに、Fe^{2+}イオンの外方拡散により、外層スケール内にFeOが形成されるためと考えられる。

以上の結果から、加熱炉で生成する1次スケールを高圧水などのデスケーリングで除去しても、圧延時に大気に曝されると極短時間で2次スケールが生成し、その2次スケールの組成はSi濃度により大きく異なることがわかった。熱間圧延時の2次スケールの剥離や破壊・変形は最終製品の表面性状に大きな影響を与えるため、2次スケールを構成する各種酸化物の高温物性を把握する必要がある。特にSi濃度が0.5 mass%を超える高Si鋼において生成する2次スケールにおいては、Fe_2SiO_4が生成するのが特徴であり、Fe_2SiO_4の生成が原因で高次酸化物（Fe_3O_4、Fe_2O_3）が成長しやすい傾向にある。一般的に高Si鋼においては低Si鋼と比較して、“赤スケール”などの表面欠陥が発生しやすいといわれており [7-9]、2次スケールの組成とその高温物性が影響している可能性がある。

第４章では、Si含有鋼を高温で酸化した際に生成するスケールを構成する主な酸化物としてFeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4の各酸化物単体試料を焼結法により作成し、「硬度」「ヤング率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試み、Si含有鋼に生成する2次スケールの高温物性をもとに、最終の表面性状に及ぼすFe_2SiO_4の影響について検討を加える。

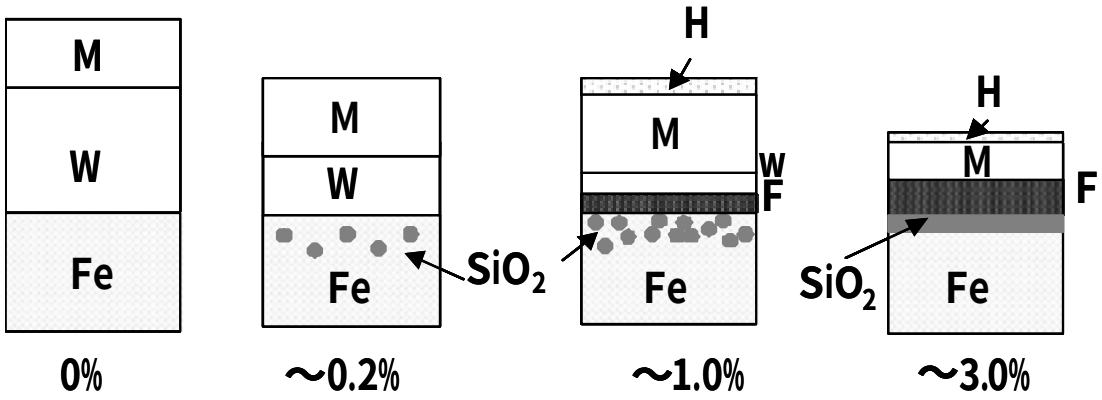


Fig.3-14 Schematic diagram of the influence of Si content on the behaviour of scale formation. (H: Fe_2O_3, M: Fe_3O_4, W: FeO, F: Fe_2SiO_4)

3.4 結 言

放射光を用いた高温 in-situ XRD 測定により、大気中、および雰囲気制御下におけるスケールの成長挙動のその場観察を試み、以下のことが明らかとなった。

1．大気中昇温過程（～900 ℃）における極短時間でのスケールの成長挙動には Si 量が大きく影響し、ファイアライト（Fe_2SiO_4）、ウスタイト（FeO）の生成有無・生成温度に敏感であることがわかった。

(1)Si 量が増加するほど FeO の生成温度が上昇する。Si 量が 1.5 mass%以上では、Fe_2SiO_4 と高次酸化物であるマグネタイト（Fe_3O_4）およびヘマタイト（Fe_2O_3）からなるスケール構造となり、FeO が消失した。

(2)Si 量が 0.5 mass%以上で Fe_2SiO_4 が形成され、Si 量の増加に伴って Fe_2SiO_4 の生成温度が上昇する。

2．大気中 900 ℃で等温保持すると、1.5 mass% Si 鋼においても 1.8 ks の酸化で FeO が生成する。

3．0.2 mass% Si 鋼の N_2-20 %O_2 雰囲気における初期酸化においては、Fe_3O_4 主体のスケールとなるが、酸素分圧の低い雰囲気（N_2-10 %O_2）とすると酸化初期から FeO 主体のスケールとなる。

参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5(1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57(2002), 281.

5) K. Kusabiraki, T. Sugihara and T. Ooka : Tetsu-to-Hagane, 77 (1991), 123.

6) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, and T. Narita, Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 16.

7) T. Fukagawa, H. Okada and Y..Maehara : Tetsu-to-Hagane, 81 (1995), 559.

8) T. Fukagawa, H. Okada,Y. Maehara and H. Fujikawa : Tetsu-to-Hagane, 82 (1996), 63.

9) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda : Tetsu-to-Hagane, 80 (1994), 849.

第 4 章

Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケールの高温物性の影響

4.1 緒 言

熱間圧延工程において鋼材表面に生成するスケールは、高圧水によるデスケーリングによって剥離・除去される。しかしながら、デスケーリングしても取れ残った 1 次スケールや新たに生成する 2 次スケールは、圧延ロールによる破壊や変形を受けることにより鋼材表面に押し込まれて表面疵となり、製品の表面品質を低下させる(Fig.3-1)。また、スケールは鋼材の表面温度のばらつきを誘発し、鋼材の表面性状や機械的特性に影響を与える。したがって、スケールの生成と性状を制御し、鋼材の表面品質や機械的特性を改善するためには、スケールの高温物性に対する理解が不可欠である。

鋼材を高温で酸化させると、鋼材側から外層に向かって Fe0（ウスタイト）、 Fe_3O_4（マグネタイト）、Fe_2O_3（ヘマタイト）の各酸化物が層状に生成する。一方、自動車用の高強度鋼板として使用されている Si を含有する鋼材においては、スケールと鋼材の界面に Fe_2SiO_4（ファイアライト）と Fe0 の混合物からなる最内層が生成する [1-5]。したがって、スケールの破壊・変形挙動と圧延後の表面性状の影響を明らかにするためには、スケールを構成する各酸化物（Fe0、 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4）の高温における硬さや熱膨張係数、熱

伝導率などの物性値を把握する必要があるが、これまでに十分な検討がなされていない。

天野ら[6]は、Si 含有鋼を高温で酸化して生成するスケールについて、室温と 1000 ℃において、ビッカース硬度計を用いるインデンテーション法により、酸化試料の断面から各酸化物層（FeO、 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4）毎に硬度を測定している。また、Antis[7]らは、同様の方法で FeO の破壊靱性を測定している。

一方、日高ら[8,9]はスケールの変形挙動を明らかにする目的で、600-1250 ℃における各酸化物（FeO、 Fe_3O_4、Fe_2O_3）の応力－歪曲線を測定している。純鉄の引張り試験片を、FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3 となる各雰囲気条件で完全に酸化させて、それぞれの酸化物単体の引張試験片としたのち、高温で引張試験を行い、それぞれの応力－歪曲線を得ることにより、スケールの高温変形や破壊挙動について詳細に検討している。しかしながら、酸化物試料が多孔質であり、高温物性値に影響を与えている可能性がある。このように、スケールの高温物性を測定するためには、高純度、高密度の酸化物単体試料を準備する必要があることから、その報告例は極めて少ない。

本研究では、Si 含有鋼を高温で酸化した際に生成するスケールを構成する主な酸化物として FeO、 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4 の各酸化物単体試料を焼結法により作成し、「硬度」「ヤング率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試みた。さらに、Si 含有鋼に生成する Fe_2SiO_4 の高温物性をもとに、スケールの密着性と表面性状に及ぼす Fe_2SiO_4 の影響について検討した。

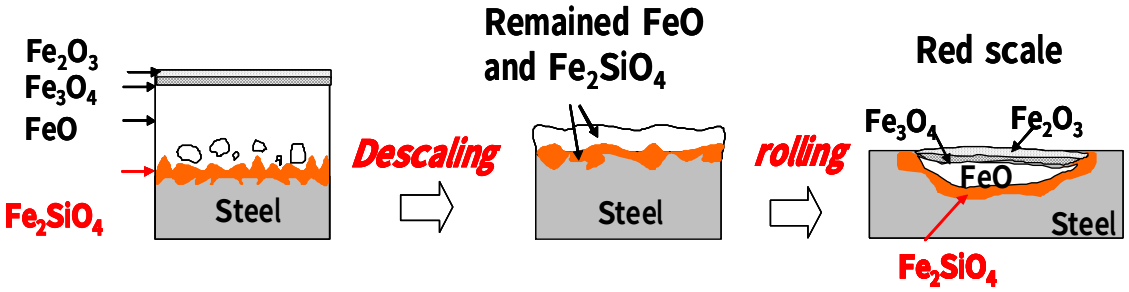


Fig.4-1 Behaviour of the scale formation in the hot-rolling process.

4.2　実験方法

4.2.1 酸化物単体試料の作製

本研究においては、高純度、高密度の FeO、 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4 の各酸化物単体試料を焼結と調整雰囲気下における酸化によって作製し、高温物性の測定に供した。以下、各酸化物単体試料の作製方法について述べる。

4.2.1.1 FeO 単体試料の作製

ウスタイト：FeO は Fe_2SiO_4/FeO の平衡酸素圧（2.8×10^{-13} Pa at 850 ℃）と FeO/Fe_3O_4 の平衡酸素圧（2.6×10^{-13} Pa at 850 ℃）の狭い酸素分圧域で生成される酸化物であるが、平衡状態では 570 ℃以上の高温域においてのみ存在する相であり、低温（570 ℃以下）では熱力学的に存在しない [10]。したがって FeO は室温を含む低温域では不安定な相であり、室温では Fe と Fe_3O_4 に 2 相分離する傾向がある。高温で作製した FeO を急冷して凍結相を作製することは可能であるが、この凍結相はポーラスであることから、そのままでは高温物性測定試料には適しない。

そこで、Fe 粉末（純鉄）と Fe_3O_4 粉末を原料にして下記の手順で FeO 単体焼結体を作製し、測定に供した。

（１） 原料準備：Fe 粉末と Fe_3O_4 粉末を使用

（２） 混合： Fe：Fe_3O_4＝0.8：1 の割合で混合

（３） 金型プレス成形：55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形

（４） CIP 成形：荷重 1.5 ～2.0 ton

（５） 仮焼結：温度　1100 ℃、時間　1 h、雰囲気　Ar 中

（６） ホットプレス：温度 900 ℃、保持時間 1 h、雰囲気　真空（1×10^{-4} Torr 台）、
プレス荷重：50 MPa

4.2.1.2 Fe_3O_4単体試料の作製

マグネタイト：Fe_3O_4はFeO/Fe_3O_4の平衡酸素圧（2.6×10^{-13} Pa at 850 ℃）とFe_3O_4/Fe_2O_3の平衡酸素圧（4.1×10^{-3} Pa　at 850 ℃）の酸素分圧域で生成される酸化物であり比較的安定であるが、高酸素雰囲気ではFe_2O_3、低酸素雰囲気ではFeOに相変態する可能性がある。

そこでFe_3O_4粉末を原料にして、下記の手順でFe_3O_4単体焼結体を作製し、測定に供した。

（１）　原料準備：Fe_3O_4粉末を使用

（２）　金型プレス成形：55 mm×55 mm×8 mmtサイズに成形

（３）　CIP成形：荷重3.0 ton

（４）　焼結：温度　1100 ℃、時間　1 h、雰囲気　Ar中

4.2.1.3　Fe_2O_3単体試料の作製

ヘマタイト：Fe_2O_3はFe_3O_4/Fe_2O_3の平衡酸素圧（4.1×10^{-3} Pa at 850 ℃）以上の酸素分圧域で生成される酸化物であり、安定なため製作が容易な酸化物といえる。しかしながら、不活性ガス雰囲気のような低酸素雰囲気ではFe_3O_4に還元される。

そこで、Fe_2O_3粉末を原料にして下記の手順でFe_2O_3単体焼結体を作製し、測定に供した。

（１）　原料準備：Fe_2O_3粉末を使用

（２）　金型プレス成形：55 mm×55 mm×8 mmtサイズに成形

（３）　CIP成形：荷重3.0 ton

（４）　焼結：温度　1100 ℃、時間　1 h、雰囲気　大気中

4.2.1.4　Fe_2SiO_4単体試料の作製

ファイヤライト：Fe_2SiO_4はSiO_2とFeOの反応生成物であり、Si添加鋼においては通常FeOと下地鋼の界面に厚さ：数μm以下の薄い層状の酸化物として生成される。それは

Fe_2SiO_4 が SiO_2 / Fe_2SiO_4 の平衡酸素圧（2.7×10^{-14} Pa at 850 ℃）と Fe_2SiO_4/FeO の平衡酸素圧（2.8×10^{-13} Pa at 850 ℃）の狭い酸素分圧の範囲でしか生成されないことによる。

したがって鉄鋼材料を酸化させることにより Fe_2SiO_4 を得ることは極めて困難であることから、市販の鉄カンラン石を原料にして下記の手順で Fe_2SiO_4 単体焼結体を作製し、測定に供した。

（１） 原料準備：鉄カンラン石（Fe_2SiO_4）岩石を使用

（２） 粉砕

（３） 分級：粒度≦150 mesh

（４） 金型プレス成型：55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形

（５） CIP 成形：荷重 1.5 ton

（６） 焼結：温度 1130 ℃、時間 1 h、雰囲気　真空（1×10^{-5} Torr 以下）

4.2.1.5　酸化物焼結体の純度と密度

作製した各種酸化物焼結体に対して、X 線回折測定により結晶質相の同定を行うとともに、同定された結晶質相の定量分析を行った。定量分析では各結晶質相の主要なピークを選択し、そのピークについてピークフィッティングを行いピーク強度を求めた。求めたピーク強度を次式に代入して各結晶質相の相対濃度を算出した。

$$C_n = \frac{A_n \times Y_n}{\Sigma(A_i \times Y_i)} \qquad (4-1)$$

ここで、Cn：成分 n の相対濃度（vol %）

An：成分 n の相対感度係数

Yn：成分 n のピーク強度、である。

作製した各種酸化物焼結体の密度は所定形状に機械加工した後、アルキメデス法により

室温にて測定した。

4．3　酸化物単体試料の高温物性の測定

4.3.1　硬度

前述の方法により作製した各種酸化物単体試料（焼結体）を 5 ㎜×5.2 ㎜×10 ㎜サイズの板状試片に機械加工し、エメリー紙（～#1500）およびダイヤモンドペースト（3 μm）を用いて試料表面を鏡面研磨した後、アセトン中で超音波洗浄（アセトン脱脂）して供試材とした。このようにして作製した供試材に対して、日本光学製　ＭＱ型高温顕微硬度計を用いて、室温から 1000 ℃までのビッカース硬度を測定した。硬度は各温度において３点測定し、その平均値で算出した。

一方、比較材として、10 ㎜×20 ㎜×3 ㎜サイズの高純度鉄（純度：99.99 %）と Fe-3.0 mass%合金を 1000 ℃×30 min.酸素雰囲気中で酸化させた試料のスケールに対して硬度測定を行った。試料には厚さ約 600μm のスケールが生成されており、試料を断面加工してスケール断面を露出させ、各種酸化物が層状に形成されている部分に対して室温および 1000 ℃でビッカース硬度を測定した[6)]。

4.3.2　ヤング率

各種酸化物単体焼結体を 60 ㎜×10 ㎜×2 ㎜の短冊状の試料とし、試料を電磁駆動によって共振させ､その固有振動を検出する方法である｢共振式｣によってヤング率を測定した。使用した装置は、日本テクノプラス社製　片持ち共振式高温(低温)弾性率等同時測定装置 EG-HT(EG-LT)である。

なお、ヤング率Eは（４－２）式から算出される。

$$E = 4\pi^2 L^4 \rho S / (\alpha^2 I) \times f^2 \qquad (4-2)$$

ここで、 f：曲げあるいはねじり振動の周波数

L：長さ

ρ：密度

S：断面積

I：慣性モーメント

α,β：試料の保持方法や振動の次数によって決まる装置定数

K：断面形状による補正定数

である。

各酸化物に対する測定雰囲気を Table 4-1 に示す。

Table 4-1　　Atmosphere of the measurement of Young Modulus.

Oxide	Atmosphere
FeO	Ar
Fe_3O_4	Ar
Fe_2O_3	Air
Fe_2SiO_4	In Vacuum

4.3.3　熱膨張係数

各種酸化物単体焼結体を 3.5 ㎜×3.5 ㎜×18 ㎜サイズの棒状試片に機械加工し、アセトン中で超音波洗浄（アセトン脱脂）して供試材とした。このようにして作製した供試材

に対して、理学電機製　TMA8140 型熱膨張計を用いて、室温から 1000 ℃までの熱膨張係数を測定した。測定の標準試料には石英を用い、Table 4-2 に示す雰囲気中で、昇温速度：5 ℃/min で加熱しながら測定した。

Table 4-2　Atmosphere of the measurement of Thermal expansion coefficient.

FeO	Ar
Fe_3O_4	Ar
Fe_2O_3	Air
Fe_2SiO_4	He

4.3.4　熱伝導率

前述の方法により作製した各種酸化物単体焼結体をφ10 mm×1.5 mm サイズの円盤状試片に機械加工し、アセトン中で超音波洗浄（アセトン脱脂）して供試材とした。このようにして作製した供試材に対して、アルバック理工製 TC-7000 型熱定数測定装置を用いて、室温から 1000 ℃までの熱拡散係数をレーザーフラッシュ法により測定した。

なお、レーザーフラッシュ法により直接に測定できるのは熱拡散率であり、熱伝導率を算出するためには、各種酸化物単体の「比熱」と「密度」を合わせて測定する必要がある。比熱測定は各種酸化物焼結体を粉砕したものを試料とし、示差走査熱量計（DSC）法により Ar 雰囲気中で実施した。測定装置にはセイコーインスツルメンツ製 DSC220C 型（室温測定）と NETZSCH 製 DSC404C 型（200～800 ℃測定）を使用した。このようにして測定した熱拡散係数、比熱および焼結体密度から熱伝導率を算出した。

4．4　実験結果および考察

4.4.1　酸化物の純度および焼結密度

作製した各種酸化物焼結体に対して、X 線回折測定により結晶質相の同定を行った結果を Fig.4-2～5 に示す。Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、Fe_2SiO_4 の各単体焼結体ではそれぞれの酸化物の回折ピークのみが検出され、ほぼ単体酸化物である（他の酸化物種は混入していない）ことが確認された。

一方、FeO の単体焼結体では FeO の回折ピーク以外に Fe_3O_4 の回折ピークが検出された。そこで同定された結晶質相の定量分析を行った結果を Table 4-3 に示す。FeO に対する Fe_3O_4 の含有量は 2.0　mass%以下であった。以上の結果から、作製した各種酸化物焼結体はそれぞれ単体酸化物で構成されているとみなすことができる。

またアルキメデス法により測定した各種酸化物焼結体（Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、Fe_2SiO_4）の密度と文献による密度との比較を Table 4-4 に示す。焼結により得られた Fe_2O_3 は文献値よりも密度が低く、FeO は文献値 [11] よりも密度が高い試料であった。

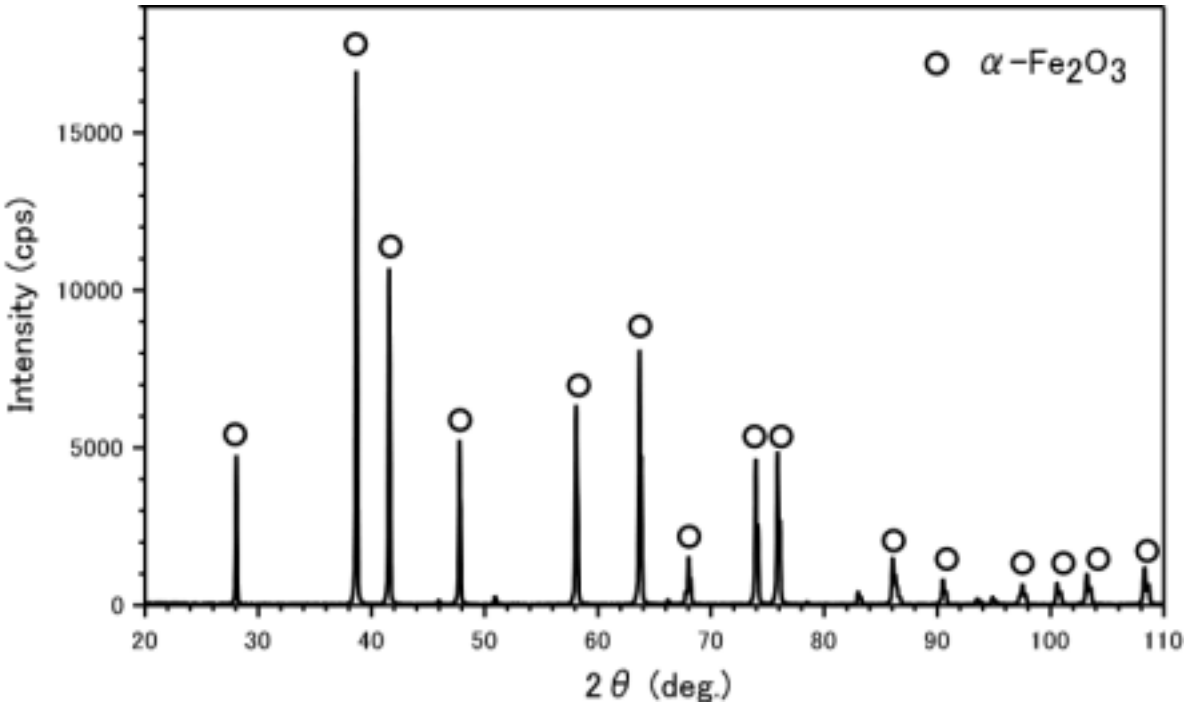


Fig. 4-2 X-ray diffract pattern of Fe_2O_3 specimen.

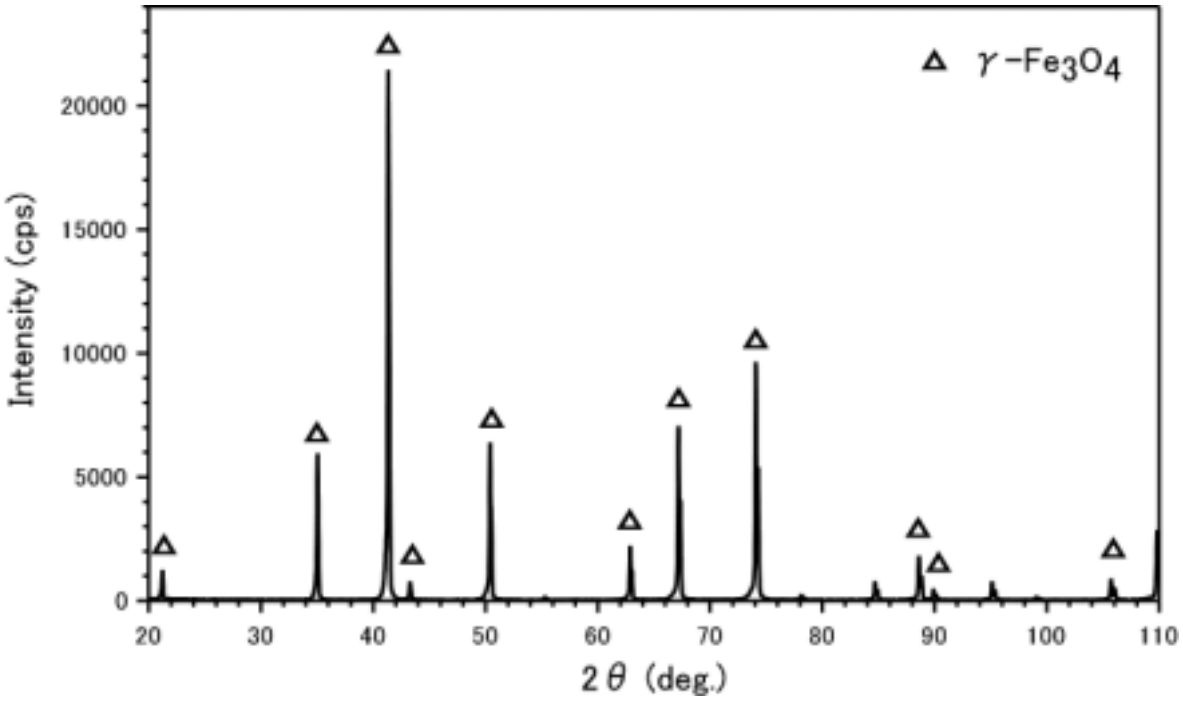


Fig. 4-3 X-ray diffract pattern of Fe_3O_4 specimen.

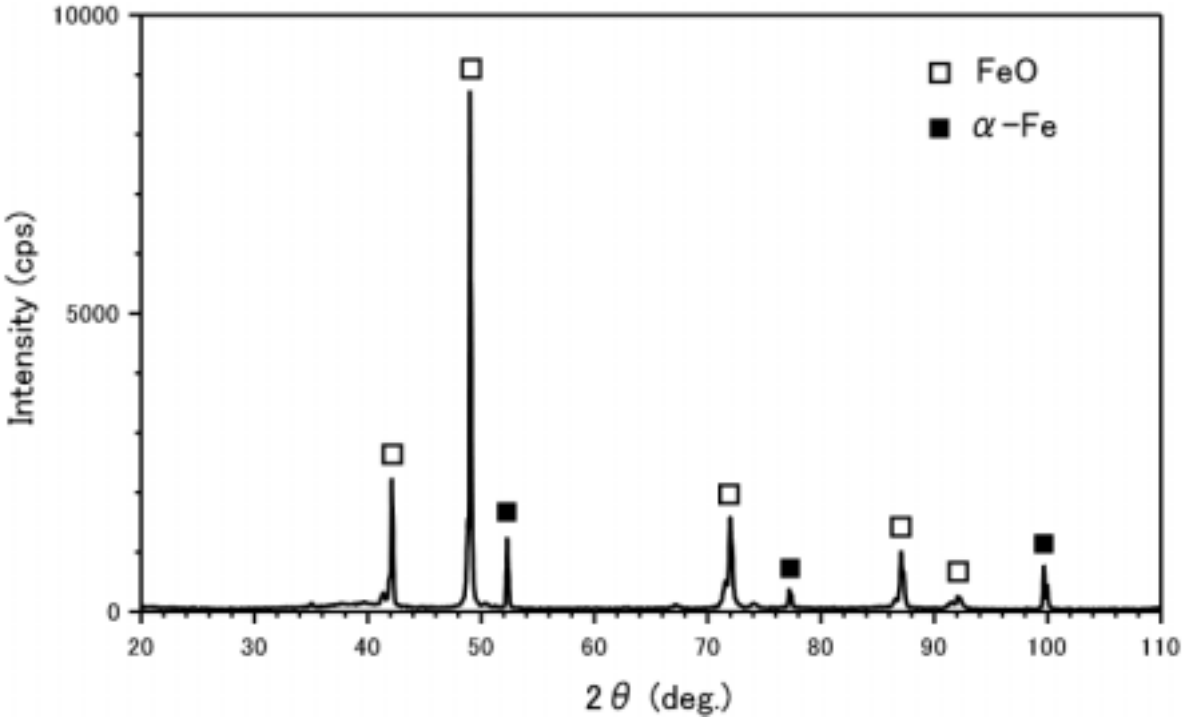


Fig. 4-4 X-ray diffract pattern of FeO specimen.

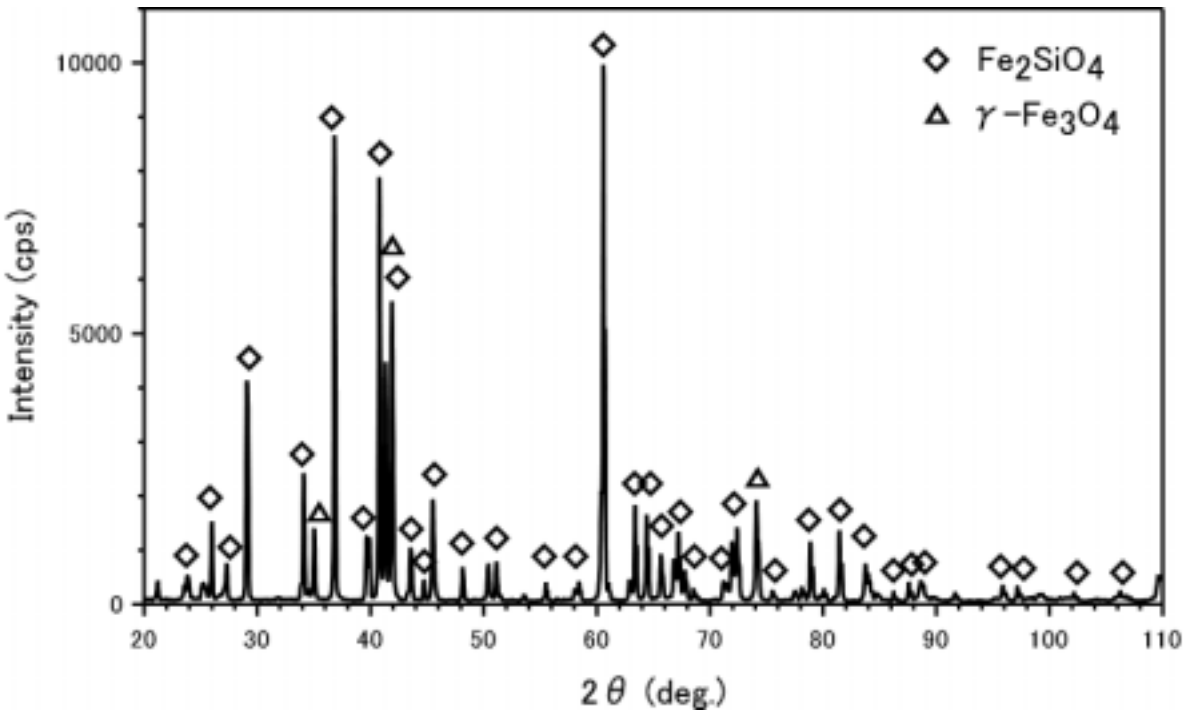


Fig. 4-5 X-ray diffract pattern of Fe_2SiO_4 specimen.

Table 4-3　Concentration of oxide phase in FeO specimen (vol %).

Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO	α-Fe
0	1.9	86.8	11.3

Table 4-4　Density of the various oxides.

	Measurement ($g \cdot cm^{-3}$)	Literature ($g \cdot cm^{-3}$)
FeO	6.27	5.70
Fe_3O_4	5.08	5.18
Fe_2O_3	4.69	5.27
Fe_2SiO_4	4.08	4.08

4.4.2　硬度

各種酸化物単体の高温硬度を Fig.4-6 に示す。いずれの単体酸化物とも温度の上昇に伴って硬度は低下していくが、硬度は Fe_2SiO_4　Fe_2O_3＞Fe_3O_4＞FeO の順であり、Fe_2SiO_4 と Fe_2O_3 が最も硬く、FeO が最も柔らかいことがわかった。なかでも Fe_2SiO_4 と Fe_2O_3 の硬度は室温で著しく高く、400 ℃以上の高温では Fe_3O_4 と同等の硬度となる。FeO の硬度は低いが、高温（≧400 ℃）になると硬度は著しく低下する。なお Fe_2SiO_4 は融点が 1170 ℃と低いことから、1000 ℃では試料の軟化が認められ、硬度測定ができなかった。

ここで測定した各種酸化物単体の硬度が高温酸化により得られるスケールの各酸化物層の硬度を反映しているかどうかを検証するために、酸化物単体試料を用いて測定した硬度とスケール断面から測定した各種酸化物層の硬度[6]を比較した。前記２種類の方法で測定した各種酸化物試料の硬度を Table 4-5 にまとめる。いずれの酸化物とも、室温および高温（1000 ℃）とも、硬度はほぼ同じ値となっており、高温で酸化して得られるスケールに相当する高純度かつ高密度の酸化物単体が作製できていることが確認できた。

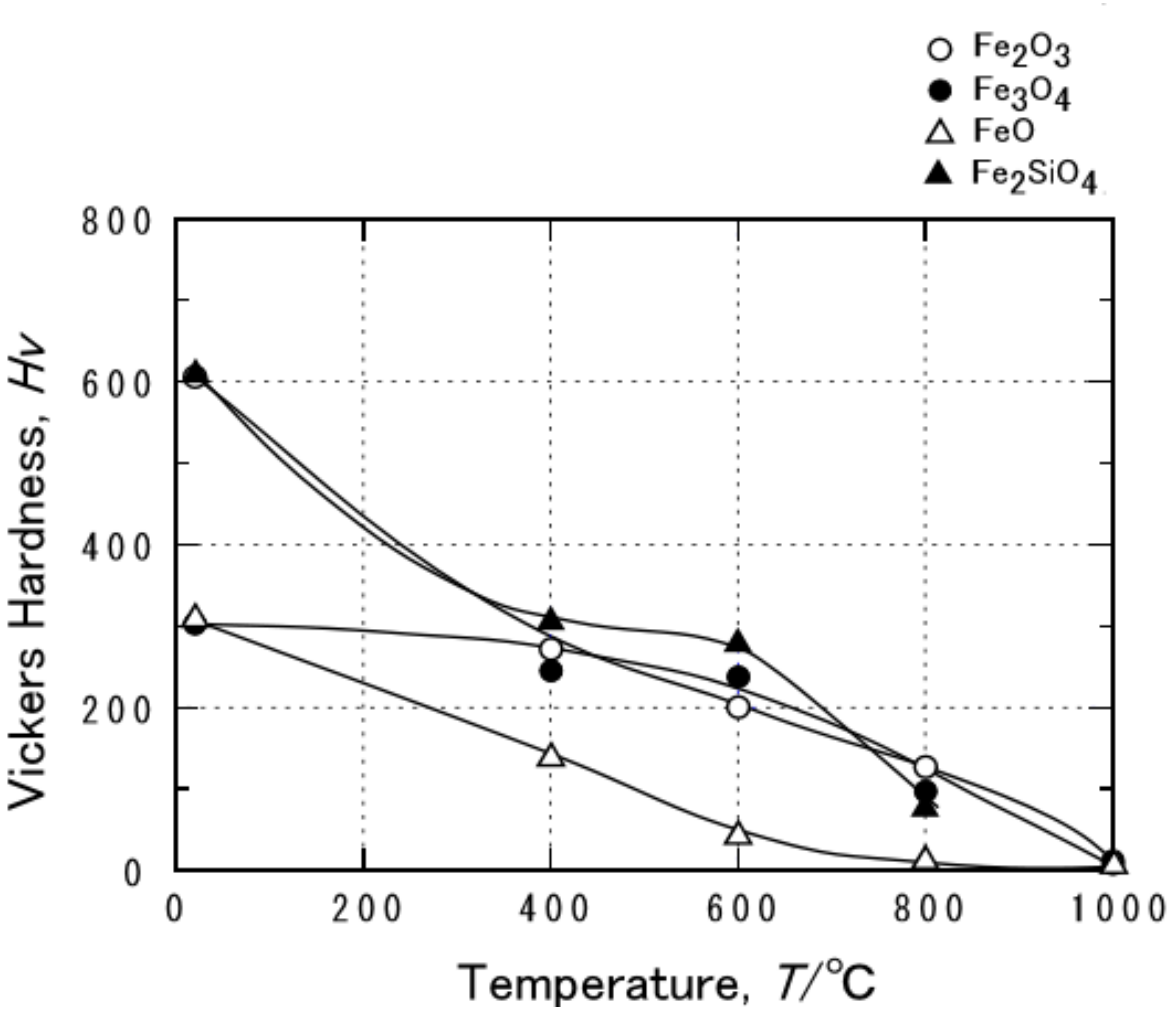


Fig. 4-6　Hardness of the specific iron oxides at high-temperature.

Table 4-5 Comparison of Vickers hardness (GPa) of the specific iron oxides and the cross-sectional oxide scales on iron.

	Temperature	Sample form	
		Sintered specimen	Scale formed on iron
FeO	RT	1.67	3.50
	1000°C	0.0436	0.05
Fe_3O_4	RT	1.64	4.00
	1000°C	0.0505	0.08
Fe_2O_3	RT	3.27	6.70
	1000°C	0.0734	0.53
Fe_2SiO_4	RT	3.29	5.50
	1000°C	—	0.63

4.4.3 ヤング率

各種酸化物単体のヤング率を Fig.4-7 に示す。室温から約 550 ℃までは、Fe_20_3＞Fe0＞Fe_30_4＞Fe_2Si0_4 となっている。しかしながら、ウスタイト（Fe0）のみ、550 ℃を超える温度域でヤング率の急激な減少が認められ、800 ℃を超える高温域では Fe_20_3＞Fe_30_4＞Fe0＞Fe_2Si0_4 の順となった。550 ℃付近で生じる Fe0 のヤング率の変化は状態図における Fe_30_4 →Fe0 の相変態温度（570 ℃）に対応している。Fe0 の単体試料は他の酸化物とは異なり、純粋な Fe0 ではなく、Table 4-3 に示すように、微量の Fe と Fe_30_4が混在している。この試料を加熱した場合、570 ℃以上の Fe0 の安定温度域では、焼結体に残留している Fe と Fe_30_4が Fe0 に変態するため、ヤング率が変化したと考えられる。

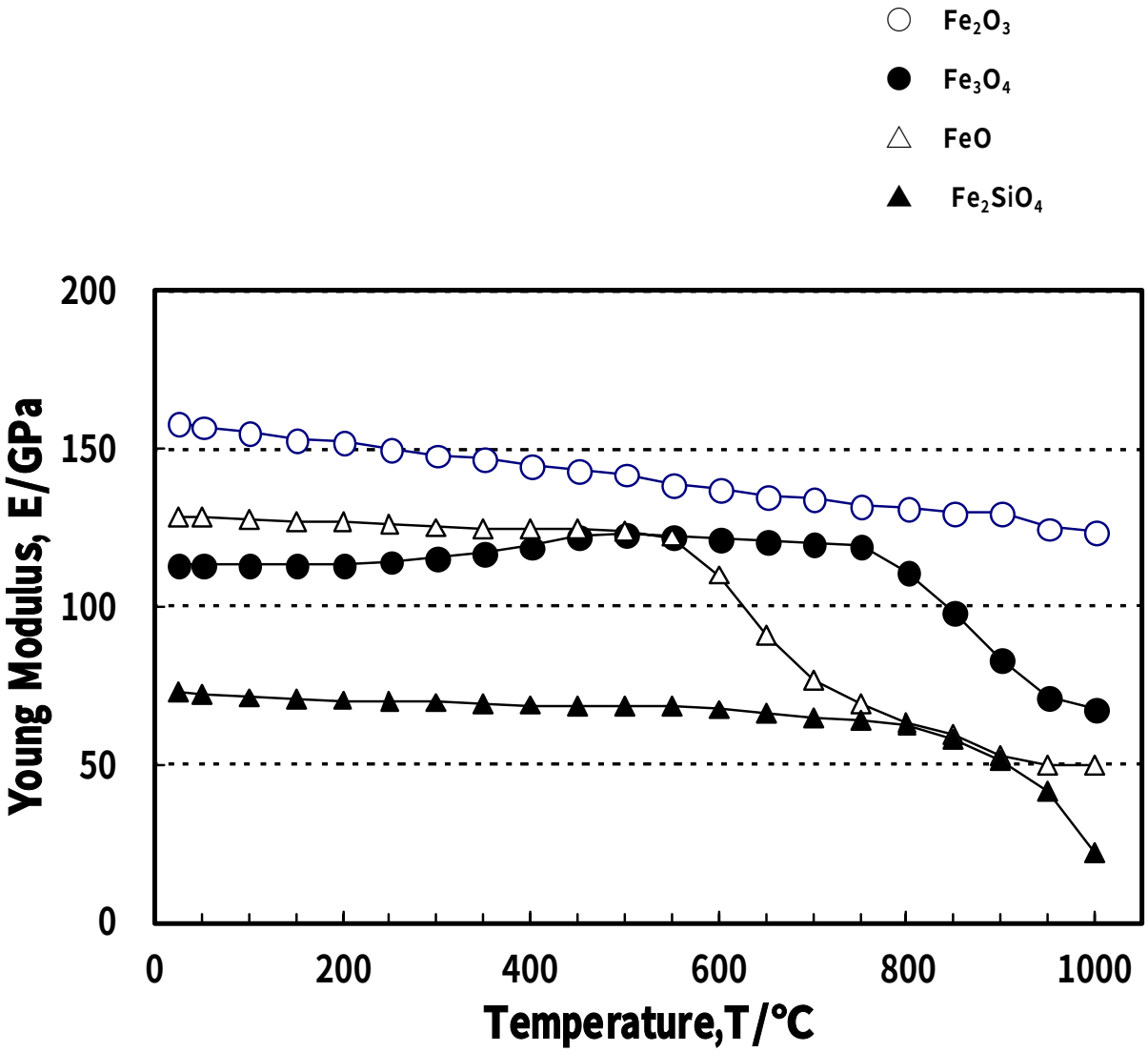


Fig.4-7 Young Modulus of the specific iron oxides at high-temperature

4.4.4　　熱膨張係数

各種酸化物単体の熱膨張係数を Fig.4-8 に示す。いずれの単体酸化物も温度が高いほど熱膨張係数は増加する傾向にあるが、熱膨張係数は $FeO > Fe_3O_4 > Fe_2O_3 > Fe_2SiO_4$ の順となっており、FeO が最も大きく、Fe_2SiO_4 が最も小さいことが明らかとなった。なかでも FeO は低温域（≦400 ℃）で熱膨張係数が大きいという特徴がある。FeO では 600 ℃～700 ℃付近で線膨張係数が急激に増加するが、これは FeO が相変態をおこし、熱膨張係数値に影響を与えている可能性が考えられる。

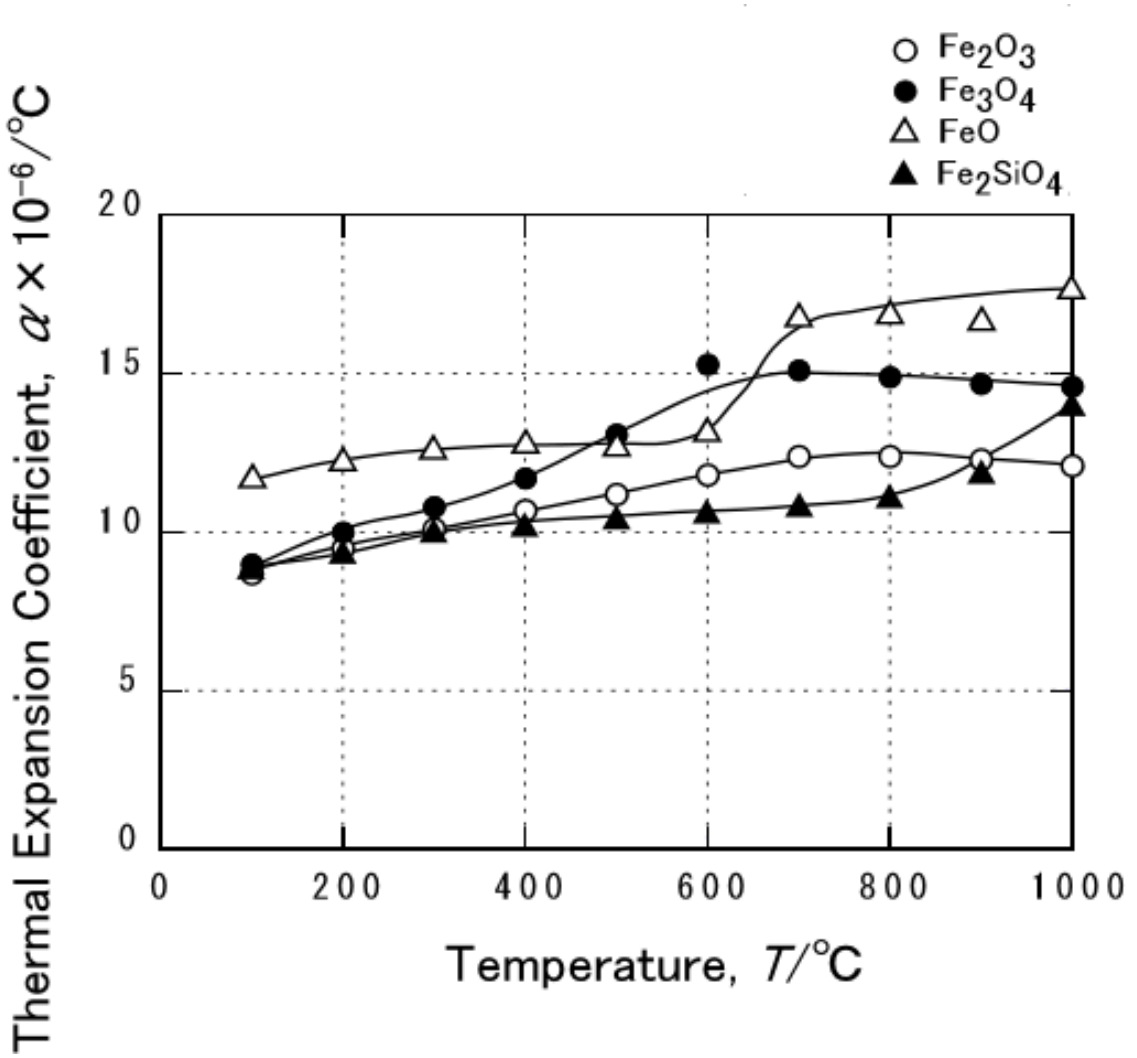


Fig.4-8　Thermal expansion coefficient of the specific iron oxides at high-temperature.

4.4.5　熱伝導率

各種酸化物単体の熱伝導率を Fig.4-9 に示す。いずれの単体酸化物も温度上昇に伴い熱伝導率は単調に低下する傾向を示すが、熱伝導率は $FeO > Fe_2O_3 > Fe_3O_4 > Fe_2SiO_4$ の順であり、FeO が最も大きく、Fe_2SiO_4 が最も小さいことが明らかとなった。酸化物種のうち、

・　Fe_2O_3 は室温での熱伝導率が最も大きいが、高温では急激に低下する

・　Fe_2SiO_4 の熱伝導率は FeO に比べて極端に小さい

、ことがわかった。

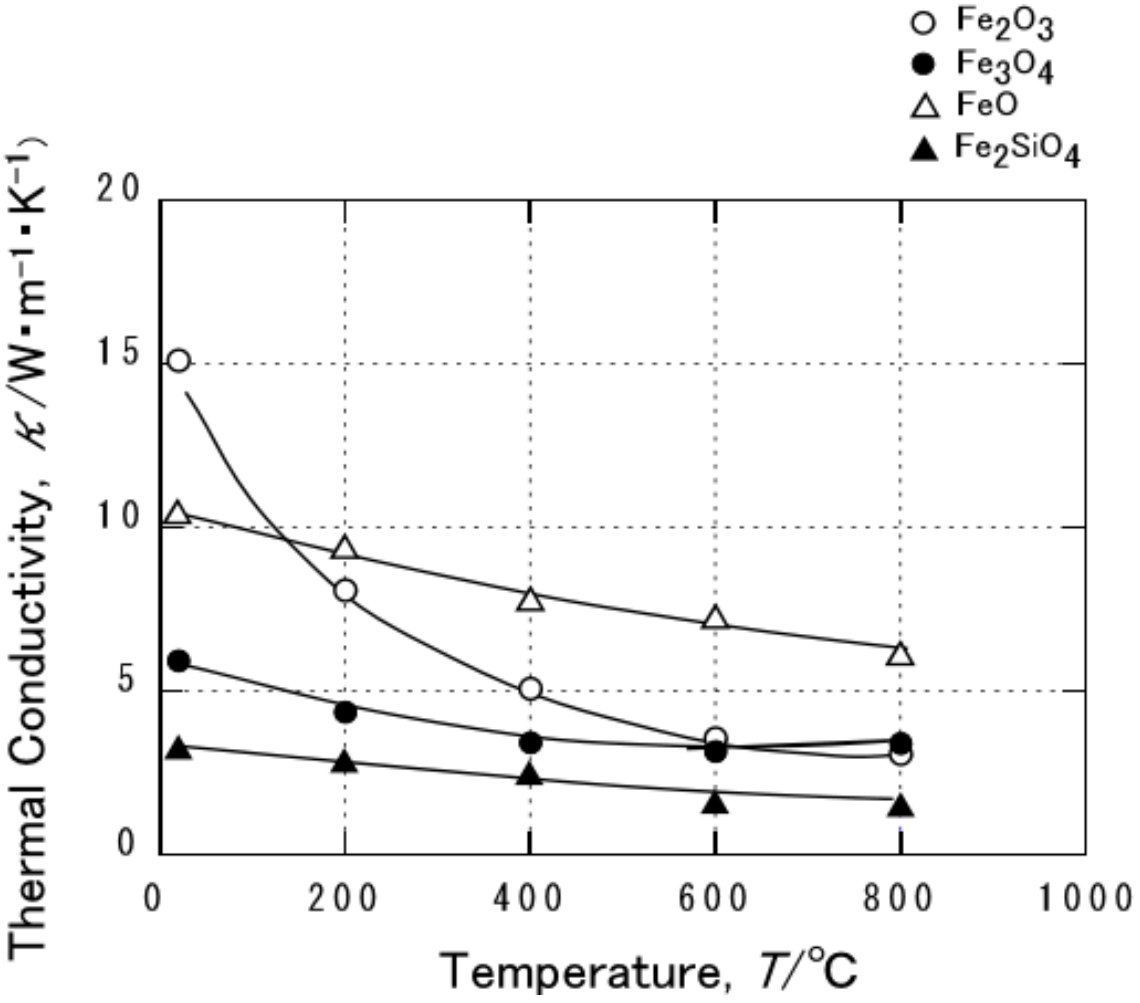


Fig.4-9　Thermal conductivity of the specific iron oxides at high-temperature

4.4.6　Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケール高温物性の影響

4.4.2～4.4.5 で述べたように、スケールを構成する各種酸化物（Fe0、 Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4）の高温物性（硬度、熱膨張率、熱伝導率）は、酸化物の種類により異なることが明らかとなった。ここでは、各種酸化物の高温物性をもとに、Si 含有鋼を高温で酸化した際のスケールの生成と表面特性に及ぼす影響について考察する。

Si 含有鋼を高温酸化した際のスケールの生成挙動については種々報告されている。例えば、Si 含有鋼のスケールと鋼材の界面に最内層として、Fe_2SiO_4 と Fe0 の混合層が形成される [1-5]。しかしながら、Si 含有鋼中の Si 濃度が高くなるほど、内層中の Fe_2SiO_4 の量が増加し、Fe_2SiO_4 が下地鋼からの Fe^{2+} イオンの拡散を阻害するため、スケールの成長において O^{2-} イオンの内方拡散が支配的となる [12]。したがって、Si 濃度が高くなると外層スケールは低次酸化物である Fe0 が主体の組成から、高次酸化物である Fe_3O_4、Fe_2O_3 が主体の組成に変化する [12]。これらの結果は、高 Si 鋼の高温酸化において形成される Fe_2SiO_4（ファイアライト）は、外層および内層スケールの組成に大きく影響すると考えられる。

本節では、高 Si 鋼に形成される Fe_2SiO_4（ファイアライト）がスケールの高温密着性や、鋼材の表面性状に及ぼす影響について、スケールの高温物性値をもとに考察する。

4.4.6.1　Si 含有鋼上に形成されるスケールの高温密着性

スケールの最内層と下地鋼の熱膨張係数の差によって生ずる熱応力は、熱間圧延中のスケールの割れや剥離を発生させる。上述したように、高 Si 鋼上に形成される内層スケールは Fe_2SiO_4 であり、高 Si 鋼のスケールの密着性は Fe_2SiO_4 と鋼の熱膨張係数差の影響を受ける。

Fig.4-8 に示すように、Fe_2SiO_4 の熱膨張係数は温度上昇に伴って増加する。Fe の熱膨張係数は、800 ℃において 14.6×10^{-6} / ° C である [13] が、Fe_2SiO_4 の熱膨張係数は 1000 ℃の高温に達すると Fe の値に近づくことがわかる。また、高温における Fe_2SiO_4 の下地鋼との

密着性は、Fe0 より高いことが報告されている [12]。Si が増加すると、スケールが損傷しにくくなり、密着性が上がることも報告されている [14]。

一方、Fig.4-7 に示すように、Fe_2Si0_4 のヤング率は他の酸化物（Fe0、 Fe_30_4、Fe_20_3）よりも低く、特に 800 ℃を超える高温で急激に低下する。Fe0 は高温での変形能が高いとの報告があるが [8,9]、本研究で得られたヤング率の測定においても、Fe_2Si0_4 のヤング率は Fe0 と同等の値を示し、Fe0 と同等の高温変形能があると推定される。さらに 1000 ℃を超えると Fe_2Si0_4 のヤング率は Fe0 よりも小さい値となり、より変形しやすくなると考えられる。以上の結果から、800 ℃を超える高温においては、鋼材表面の Fe_2Si0_4 は圧延ロールによる応力負荷に対して変形しやすいために容易に除去されにくいと考えられる。

したがって、Fe_2Si0_4 は鋼材に強固に密着し、デスケーリングを行っても除去が難しく、また圧延中にも除去されずに鋼材表面に残留し、熱間圧延製品の表面性状に影響を与えると考えられる。

4.4.6.2 圧延後の Si 含有鋼の表面性状

4.4.5.1 で述べたように、高温プロセスにおいては、Fe_2Si0_4 は鋼材に強固に密着し、デスケーリング性を悪化させる原因となる。デスケーリングした後、Fe_2Si0_4 が取れ残った箇所においては、鋼材からの Fe^{2+} イオンの拡散が阻害され、スケールの成長においては雰囲気からの 0^{2-} イオンの内方拡散が支配的となる [12]。

一方、Fig.4-9 に示すように、Fe_2Si0_4 の熱伝導率は、他の酸化物（Fe0、 Fe_30_4、Fe_20_3）と比較すると低い値を示している。この結果は、デスケーリングで取れ残った Fe_2Si0_4 の、熱伝導率が低いために冷却速度の低下をもたらし、その結果、鋼材の表面温度を上昇させることを示しており、Fe_2Si0_4 が取れ残った鋼材表面には、スケールの最外層として、高次酸化物であるヘマタイト

（Fe_20_3）が厚く成長すると考えられる。したがって、高 Si 鋼の熱間圧延においては、Fe_20_3 の破壊と変形の挙動が、鋼材の表面性状に大きく影響する。

Fig.4-6 に示すように、圧延温度に相当する 800 ℃において Fe_2O_3 の硬さは他の酸化物より大きい。また、Fig.4-7 に示すように、Fe_2O_3 のヤング率は、いずれの温度においても他の酸化物に比べて大きい値を示していることから、Fe_2O_3 は他の酸化物よりも高温で変形しにくいと考えられる。さらに、純鉄を FeO、 Fe_3O_4、Fe_2O_3 となる各雰囲気条件で完全に酸化させて得られる酸化物試料の高温引張試験においても、Fe_2O_3 の高温における変形能は、FeO と比べると低いことが報告されている [8,9]。

以上の結果からスケールの最外層に生成する Fe_2O_3 は高温で硬く、変形しにくいため、圧延時に破壊・粉砕されやすいと考えられる。したがって高 Si 鋼においては、表面に厚く形成されたヘマタイトが圧延により破壊・粉砕されて表面外観に影響を与えると考えられる。

熱間圧延による鋼材の製造においては、鋼板表面が赤色になる、いわゆる、「赤スケール」が発生することがある。赤スケールの発生機構と圧延時のスケール変形の観点から種々調査されている [15-18]。また、浅井ら [19-21] は、赤スケールは、粉状の Fe_2O_3 が存在すると、鋼板表面が赤色に見えることを報告しており、圧延時にスケールの一部が破壊され、粉状の FeO が生成し、大気中冷却の間に酸化が進んで Fe_2O_3 となって赤色を呈することを報告している。これらの報告では鋼材に Si を含有しない普通鋼の酸化に関して議論されている。

本研究における高 Si 鋼の高温酸化においては、最内層に生成する Fe_2SiO_4 の影響で鋼材からの Fe 拡散が阻害されて表面酸化が支配的となるため、高温変形しにくい Fe_2O_3 が厚く生成し、Fe_2O_3 が圧延時に粉状に破壊されるために赤スケールとなると考えられる。

4．5　結　言

本章では、熱間圧延プロセスを想定した高温におけるスケールの破壊・変形挙動の観点から、圧延後の表面性状に及ぼすスケールの高温物性の影響を明らかにすることを目的に、スケールを構成する各酸化物単体試料としてウスタイト（FeO）、マグネタイト（Fe_3O_4）、

ヘマタイト（Fe_2O_3）、ファイアライト（Fe_2SiO_4）を焼結法により作製し、「硬度」、「ヤング率」、「熱膨張係数」、「熱伝導率」の各高温物性値について述べた。すなわち、高 Si 鋼を対象とし、最内層としてスケール／鋼材界面に形成されるファイアライト（Fe_2SiO_4）が、スケールの密着性と圧延後の表面性状に及ぼす影響について、各単体酸化物試料の高温物性値の違いから考察し、以下のことが明らかとなった。

（１） 高温における「硬さ」、「ヤング率」、「熱膨張係数」から、高 Si 鋼上に最内層として形成されるファイアライト（Fe_2SiO_4）は、鋼材に強固に密着し、デスケーリングを行っても除去が難しく、また圧延中にも除去されずに鋼材表面に残留し、熱間圧延製品の表面性状に影響を与える。

（２） 高温における「熱伝導率」から、鋼材表面のファイアライト（Fe_2SiO_4）は、冷却速度の低下をもたらし、鋼材の表面温度を上昇させる。したがって、デスケーリングによって Fe_2SiO_4 が取れ残った鋼材表面には、スケールの最外層として、高次酸化物であるヘマタイト（Fe_2O_3）が厚く成長する。

（３） 高 Si 鋼のスケール最外層に形成される Fe_2O_3 は、高温で硬く、変形しにくいため、圧延時に破壊・粉砕されやすい。高 Si 鋼で発生する「赤スケール」は、Fe_2SiO_4 が原因で形成されるヘマタイト（Fe_2O_3）の破壊・粉砕が原因であると考えられる。

（４） 以上の結果から、高 Si 鋼の熱間圧延においては、鋼材との密着性の高い Fe_2SiO_4 が原因で発生する Fe_2O_3 の破壊と変形の挙動が、鋼材の表面性状に大きく影響する。

参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki: Oxid. Met., 57 (2002), 281.

5) K. Kusabiraki, R. Watanabe, T. Ikehata, M. Takeda, T. Onishi and X. Guo : ISIJ Int.,47 (2007), 1329.

6) T. Amano, M. Okazaki, Y. Takezawa, A. Shino, M. Takeda, T. Onishi, K. Seto, A. Ohkubo and T. Shishido : Materials Science Forum, 522-523 (2006), 469.

7) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981), 533.

8) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Materials Science Forum, 369-372 (2001), 555.

9) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Oxid. Met., 59 (2003), 97.

10) L. S. Darken and W. R. Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGrow-Hill Book Company, New York, (1953), 351.

11) K. H. Hellwege ed.: Landolt Borstein numerical data tables, Group 3, 12, Springer‐Verlag, Berlin, (1980), 8.

12) M. Takeda and T. Onishi: Materials Science Forum, 522-523 (2006), 477.

13) Metals Data Book, 4ｔｈ Edition (Maruzen), 14.

14) 谷口滋次、華本勇己 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, シンポジウム, (2005), 37.

15) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : ISIJ Int., 34 (1994), 906.

16) 深川智機、岡田光、前原泰裕 : 鉄と鋼, 81 (1995), 559.

17) 深川智機、岡田光、富士川尚男 ： 鉄と鋼，83 (1997)，305.

18) 深川智機、岡田光、前原泰裕、富士川尚男 ： 鉄と鋼，82 (1996)，63.

19) 浅井達也、中村峻之、井上毅 : 材料とプロセス，6 (1993)，357.

20) 浅井達也、中村峻之、井上毅 : 材料とプロセス，6 (1993)，1734.

21) 浅井達也、十代田哲夫 : 材料とプロセス，11 (1998)，1079.

第 5 章

Si 含有鋼における内部酸化挙動の解明

5.1 緒言

近年、自動車用途を中心に広く使用されている高張力鋼板では、強度確保のために Si を多量に添加している。このような鋼材では、スケールはヘマタイト：Fe_2O_3、マグネタイト：Fe_3O_4、ウスタイト：FeO が表面から順に層状に形成され、FeO の下層にファイヤライト：Fe_2SiO_4 が形成される。第２-４章において、Si 含有鋼のスケール性状やその高温物性、および最終製品の表面性状には、ファイアライト（Fe_2SiO_4）の生成が大きく影響することを明らかにした。

Si 含有鋼の高温酸化においては、酸化初期の鋼材表面に内部酸化層として SiO_2 が形成されたあと、SiO_2 と FeO との反応によりファイアライト（Fe_2SiO_4）が形成されると報告されている [1-8]。上述のように、ファイアライトは鋼材表面性状を支配することから、ファイヤライトの性状や生成機構を明らかにすることはスケールの性状やその密着性を制御するにあたり極めて重要である。

本研究では Si 含有鋼（Fe-Si 系合金）を対象に、ファイアライトとして形成される前段階である Si の内部酸化に関して、内部酸化速度定数の算出を試み、内部酸化の侵入深さの予測と実証を行った。また、内部酸化に対して、内部酸化から外部酸化への移行条件を算出した。

５．２　　内部酸化の動力学

5.2.1　内部酸化の侵入速度

内部酸化とは、酸素が合金内に拡散し、１種類またはそれ以上の合金元素の酸化物を合金（マトリックス）表面近傍に微細な粒子として析出させる過程のことである。Fe-Si 系合金では、溶質原子（Si）の酸化物が溶媒原子（Fe）の酸化物より安定であり、マトリックスの酸素溶解度が大きいため、SiO_2 の酸化物微粒子が Fe の表面近傍に層状に析出し、内部酸化層を形成する。

内部酸化の進入速度は平面試片の形状に対して疑定常状態近似を用いて誘導する。Fig.5-１には A-B 合金（Fe-Si 合金）の内部酸化に対する簡略化した濃度分布を示す。ここでは２元合金 A-B（Fe-Si 合金）の平板試片を考える。ここで B（Si）が希薄溶質であって、非常に安定な酸化物を形成するとする。また周囲の酸素分圧：PO_2 は低く、A（Fe）は酸化できないが B（Si）は酸化できるとする。さらに疑定常状態近似では合金に固溶した酸素の濃度分布は内部酸化層内で直線的であると仮定する。内部酸化層を通しての酸素の流束：J_0 が金属元素の流束：J_M よりも大きい場合に内部酸化が起こることになるが、内部酸化層を通しての酸素の流束：J_0 は（５－１）式で与えられる。

$$J_o = \frac{D_o N_o^{(s)}}{V_m x} \qquad （５－１）$$

ここで　D_o：A（Fe）中の酸素の拡散係数、$N_o^{(s)}$：A（Fe）中の酸素の溶解度、V_m：合金のモル体積、x：内部酸化層の厚み　である。

内部酸化層/合金界面に蓄積する酸素量は酸素流速：J_o に等しいことから（５－２）式が得られ、

$$J_o = \frac{D_o N_o^{(s)}}{V_m x} = \left(\frac{N_B^{(O)}}{V_m}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right) \qquad （５－２）$$

（５－２）式を整理して積分すると（５－３）式が得られる。

$$x = \left(\frac{2 D_o N_o^{(s)}}{N_B^{(O)} n} \right)^{1/2} t^{1/2} \qquad (5-3)$$

ここで　$N_B^{(0)}$：初期溶質濃度（Fe 中の Si 濃度)、n：酸化物の係数（n=2）　である。（５－３）式より内部酸化層の進入速度は放物線則に従うことが推察できる。（５－３）式の $(2DoNo^{(s)}/N_B^{(0)}n)^{1/2}$ は定数であるため、これを内部酸化速度定数と呼ぶことにし、$(2DoNo^{(s)}/N_B^{(0)}n)$に材料物性定数を代入すると、内部酸化層の進入速度が求められる。

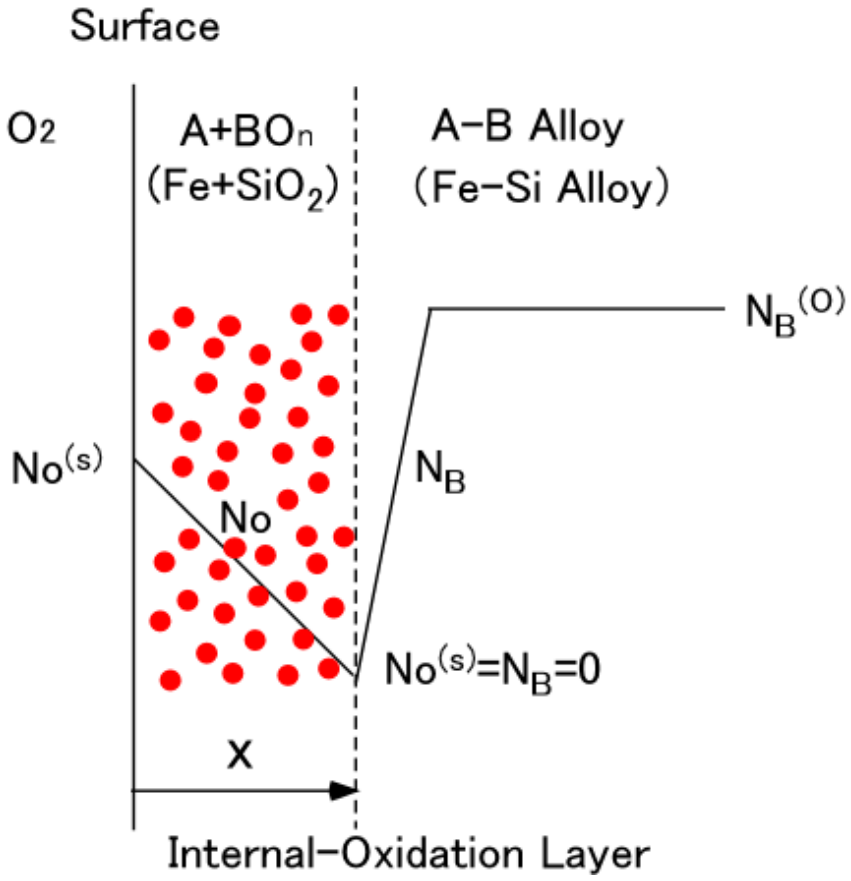


Fig.5-1　Approximate concentration profiles for oxygen and silicon in the internal-oxide layer of Fe-Si alloys.

5.2.2 内部酸化から外部酸化への移行

（５－３）式より、$N_o^{(s)}$の増加とともに内部酸化速度が減少し、ある限界の濃度以上になると、相対的に B の外方拡散が大きくなり、鋼材表面に BO_n の連続層が形成され、内部酸化が抑制される。この場合、内部酸化から外部酸化への移行が生じることになる。

Wagner　の解法 [9]によると、「A 中の B の初期濃度」と「A 中の酸素の溶解度」の比は（５－４）式で表される。

$$\frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)} n} = \frac{\exp\left(\gamma^2\right) erf\left(\gamma\right)}{\theta^{1/2} \exp\left(\gamma^2 \theta\right) erfc\left(\gamma \theta^{1/2}\right)} \qquad （５－４）$$

ここで n：BO_n 酸化物の次数である。

このとき希薄合金の場合（$N_B^{(0)}$が薄い場合）は $\gamma \ll 1$ および $\gamma\ \theta^{1/2} \gg 1$ であり、

$\frac{D_B}{D_0} \prec \frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)}} \prec 1$となり、

$$x = \left(\frac{2 D_0 N_0^{(s)}}{N_B^{(0)} n} \right)^{1/2} t^{1/2} \qquad （５－５）$$

となる。

一方、希薄合金でない場合（$N_B^{(0)}$が濃い場合）は $\gamma \ll 1$ および $\gamma\ \theta^{1/2} \ll 1$ であり、

$\frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)}} \prec \frac{D_B}{D_0} \prec 1$となり、

$$x = \left(\frac{\pi^{1/2} D_0 N_0^{(s)}}{N_B^{(0)} D_B^{1/2} n} \right) t^{1/2} \qquad （５－６）$$

となる。

また、この場合には、BO_n としての B の濃縮がおこり、BO_n のモル濃度を f とすると、

$$\frac{f}{N_B^{(0)}} = \frac{2n}{\pi}\frac{N_B^{(0)}D_B}{N_0^{(s)}D_0} \qquad (5-7)$$

となる。

さらに、合金のモル体積を V、酸化物のモル体積を V_{ox} とすると、内部酸化層中の酸化物の体積分率：g^* は

$$g^* = f\left(\frac{V_{ox}}{V}\right) \qquad (5-8)$$

で表される。

g^*がある臨界値（～0.3）を超えると、内部酸化から外部酸化に移行するが、
外部酸化のおこる B 濃度（初期濃度）は（５－７）式と（５－８）式を組み合わせた（５－９）式で与えられる [10] 。

$$N_B^{(0)} \geq \left(\frac{\pi g^*}{2n}\frac{N_0^{(s)}D_0V}{D_BV_{ox}}\right)^{1/2} \qquad (5-9)$$

5.2.3　内部酸化と外部酸化の境界条件

前述したように、内部酸化現象は酸素の内方拡散速度が溶質元素：B の外方拡散速度より速い場合に生じる。酸素の内方拡散速度（酸素ポテンシャル）が低い場合や、溶質元素：B の濃度が高い場合には内部酸化と外部酸化が拮抗して生じることになる。内部酸化から外部酸化への移行条件は（５－９）式を変形した（５－１０）式と、（５－１１）式を連立方程式として解くことにより求められる。ここで通常 g^*は～0.3 が臨界値とされている [10]。

$$N_O^{(S)} = \frac{2n\left(N_B^{(0)}\right)^2 V_{OX} D_X}{\pi g^* V D_o} \qquad (5-10)$$

$$N_o^{(s)} = A(T)P_{O2}^{1/2} \qquad (5-11)$$

ここで、A(T)は温度にのみ依存する比例係数である。

5．3　実験方法

Fe-0.1 mass%C-0.2 mass%, 0.5 mass%, 1.0 mass%, 2.0 mass%Si 合金を真空誘導溶解炉にて溶解・鋳造した。溶製した鋼種の化学成分分析結果を Table 5-1 に示す。

Table 5-1　Chemical compositions of Si containing steels.　(mass%)

Steel	C	Si	Cr	Mn	P	S
Fe-0.2mass%Si	0.09	0.20	<0.01	<0.03	<0.005	0.0023
Fe-0.5mass%Si	0.10	0.50	<0.01	<0.03	<0.005	0.0006
Fe-1.0mass%Si	0.11	1.00	<0.01	<0.03	<0.005	0.0031
Fe-2.0mass%Si	0.10	2.01	<0.01	<0.03	<0.005	0.0018

溶製した鋳塊に対して、1100 ℃×10 h の均熱処理を施した後、鍛造（1100 ℃×2 h：30 ton)、熱間圧延（1100 ℃×1.5 h：30 t→10 t)、脱スケール（ショットブラスト＋両面ペーパー研磨)、冷間圧延（圧下率：50 %、10 t→5 t）を行い、試料とした。各試料はφ6 mm×10 mm の円柱状試料に機械加工して、酸化実験に使用した。なお円柱状試料は側面をバフ研磨により鏡面に仕上げた。

円柱状試料は雰囲気制御型熱処理炉に設置し、所定の酸素分圧下で 850 ℃で所定時間保持する熱処理（酸化処理）を実施した。内部酸化が生じさせるためには、酸素分圧を Fe/FeO の平衡酸素圧：2.76×10^{-13} Pa （at 850 ℃）以下にする必要がある。酸素分圧は露点調整した N_2-3 %H_2 混合ガスにより制御し、加熱時の昇降温速度は 2.4 ℃/s とした。

前記酸化試料は樹脂に埋め込み、円柱断面が露出するように樹脂ごと切断した後、断面をエメリー紙（#220～#1500）による研磨とアルミナ懸濁液を用いたバフ研磨により、鏡面に仕上げた。円柱断面を SEM にて観察することにより、内部酸化の状況を調べるとともに、円柱断面の SEM 像から内部酸化層の進入深さ（内部酸化層の厚さ）を測定した。

５．４　実験結果及び考察

5.4.1 内部酸化速度定数の算出

内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$において、$N_B^{(0)}$、n は既知であるが、$D_o$、$N_o^{(s)}$は未知であるため、内部酸化速度定数を求めるためには D_o、$N_o^{(s)}$に最適値を設定する必要がある。Takeda らは Fe-0.069～0.274 wt% Si 鋼における酸素の拡散定数：D_oを調査し、D_oは（５－１２）式より表されると報告している[11]。本研究においても D_oを（５－１２）式より算出した。

$$D_O = 2.91\times10^{-7}\exp\left(-\frac{89.5}{RT}\right) \qquad (m^2\cdot s^{-1}) \qquad （５－１２）$$

Fe-0.2 mass% Si 鋼を酸素分圧の異なる雰囲気中で 850 ℃にて 10 分間加熱した場合の内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-2 に示す。表面近傍に SiO_2 の微細粒子が均一かつ層状に分散した内部酸化層が認められるが、酸素分圧が高いほど内部酸化層厚が増加する傾向がみとめられる。これは内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$において、$N_o^{(s)}$が酸素分圧の関数になっており、酸素分圧が高いほど $N_o^{(s)}$の値が大きくなるためと考えられる[11～14]。すなわち、Fe 中の酸素の溶解度 $N_o^{(s)}$はジーベルツの法則に従い、酸素分圧に依存し、（５－１３）式で表されると考えられる。また酸化物と平衡する Fe 中の酸素の溶解度および溶解度の温度依存性に対する測定結果から、Fe/FeO の平衡酸素分圧下における $N_o^{(s)}$の温度依存性は（５－１４）式で表されると報告されている[14]。（５－１３）式の PO_2 に Table 5-2 に示す Fe/FeO の平衡酸素圧を代入し、（５－１４）式との連立方程式を解くことにより、A(T)は（５－１５）式で表される[12,13]。

$$N_O^{(s)} = A(T)\cdot P_{O2}^{1/2} \qquad (mol/mol) \qquad （５－１３）$$

$$N_O^{(s)} = 0.381\exp\left(-\frac{104}{RT}\right) \qquad (mol/mol) \qquad （５－１４）$$

$$A(T) = 9.67 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{161.95}{RT}\right) \qquad (5-15)$$

Table 5-2　Equilibrium oxygen pressures of Fe/FeO.

Temperature, T/°C	800	825	850	875	900
Equilibrium oxygen pressure of Fe/FeO, P_{O_2}/Pa	1.96×10^{-14}	7.65×10^{-14}	2.80×10^{-13}	9.68×10^{-13}	3.17×10^{-12}

したがって、（５－１３）式と（５－１５）式より、Si 添加鋼（Fe-Si 系合金）中の酸素の溶解度：$N_o^{(s)}$を算出することができる。

（５－１２）式（５－１３）式および（５－１５）式より、酸素分圧が 3.42×10^{-15} Pa の雰囲気下で 850℃で加熱した場合、酸素の拡散定数は $D_o=1.99\times10^{-11}$ m^2/s となり、酸素の溶解度は $N_o^{(s)}=6.096\times10^{-7}$ mol/mol と算出できる。同様に、酸素分圧が 1.88×10^{-14} Pa の雰囲気下で 850℃で加熱した場合、酸素の拡散定数は $D_o=1.99\times10^{-11}$ m^2/s となり、酸素の溶解度は $N_o^{(s)}=1.432\times10^{-6}$ mol/mol と算出できる。したがって、内部酸化速度定数は $(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)=3.033\times10^{-15}$ m^2/s（酸素分圧：3.42×10^{-15} Pa）、$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)=7.124\times10^{-15}$ m^2/s（酸素分圧：1.88×10^{-14} Pa）となる。

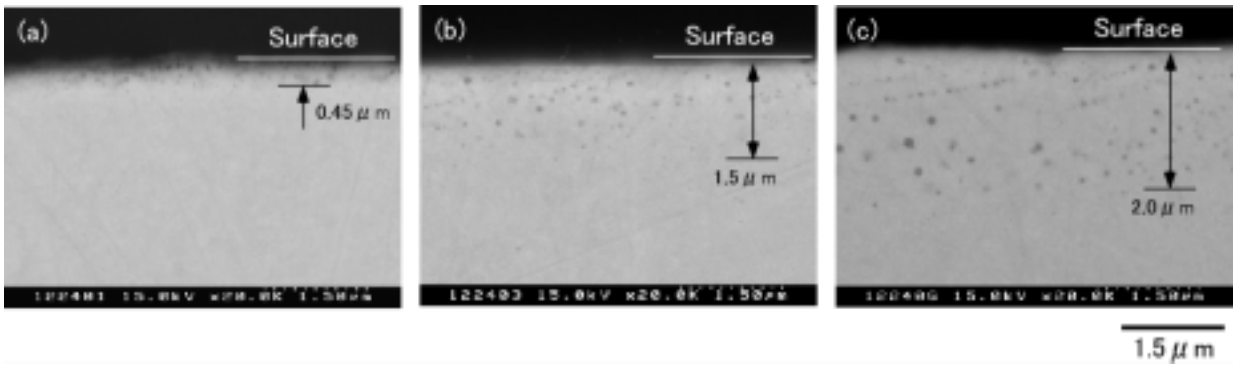


Fig. 5-2 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloy specimens

oxidized for 10 minutes at 850 ℃ in fixed oxygen partial pressures of (a) P_{O_2}=2.03×10^{-16} Pa , (b) P_{O_2}=3.42×10^{-15} Pa and (c) P_{O_2}=1.88×10^{-14} Pa.

5.4.2 内部酸化速度定数の測定

Fe-0.2 mass%Si 鋼を酸素分圧が 3.42×10^{-15} Pa および 1.88×10^{-14} Pa の雰囲気下で 850 ℃で加熱した際の、内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-3,4 に示す。Fig.5-3,4 に示した結果は、Fe-0.2 mass%Si 鋼における内部酸化速度の実測値である。この実験結果（実測値）から次の手順により内部酸化速度定数：$(2D_oN_o(s)/N_B^{(0)}n)$を算出することができる [15]。

実験に使用した円柱状試料の酸化試験前の初期半径を r_1、酸化試験後に内部酸化が生じていない試料芯の半径を r_2 とすると、r_1，r_2 と酸化時間：t には（５－１６）式の関係が成立する。したがって内部酸化層の厚みから（５－１６）式の左辺を求め、酸化時間：ｔに対してプロットすると、その直線の傾きから内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$を算出できる [16]。

$$\frac{(r_1)^2}{2}-(r_2)^2\left[\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)+\frac{1}{2}\right]=\left(\frac{2N_O^{(s)}D_O}{nN_B^{(O)}}\right)\cdot t \qquad (5-16)$$

Fig.5-3,4 に示した結果に対して、（５－１６）式の左辺を縦軸に、酸化時間：t を横軸にプロットした結果を Fig.5-5 に示す。プロットはほぼ直線上に乗ることが確認でき、直線の傾きを回帰計算（最小自乗法）により求めると、内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$ ＝4.2718×10^{-15} m^2/s（酸素分圧：3.42×10^{-15} Pa)、内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$＝5.1434×$10^{-15}$ m^2/s（酸素分圧：1.88×10^{-14} Pa）が得られた。ここで実験的に求めた内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$は、前節で算出した内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$にほぼ等しく、（５－１２）式（５－１３）式および（５－１５）式による内部酸化速度定数の算出は妥当であると結論づけられる。

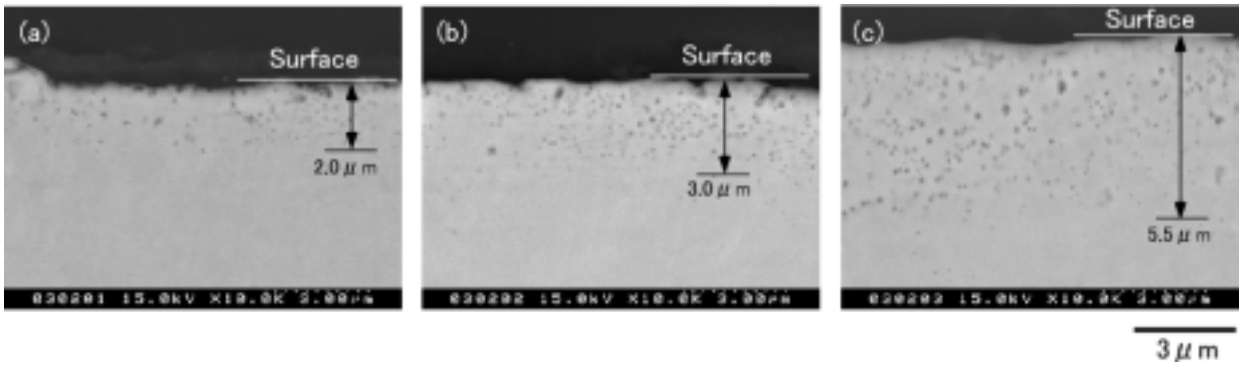


Fig. 5-3 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 30 minutes, (b) 60 minutes and (c) 120 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=3.42×10^{-15} Pa.

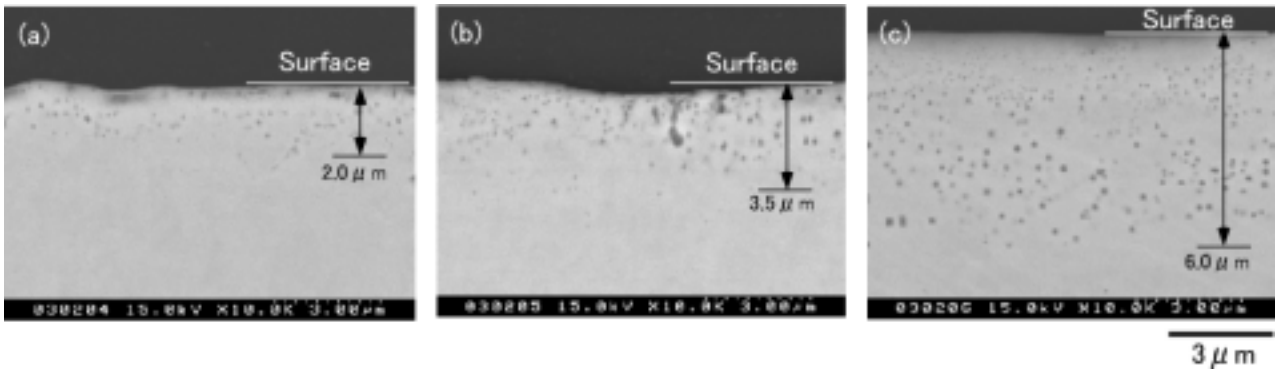


Fig. 5-4 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 30 minutes, (b) 60 minutes and (c) 120 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=1.88×10^{-14} Pa.

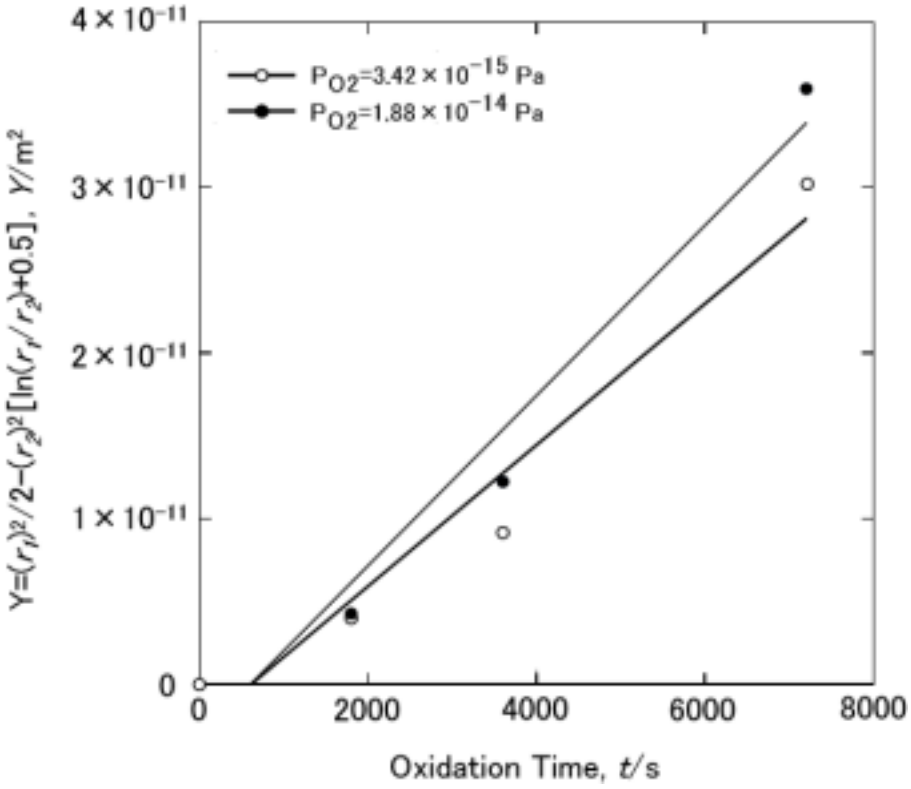


Fig. 5-5　Oxidation time dependence of penetration parameter Y of Fe-0.2 mass%Si alloy specimens at 850 ℃.

5.4.3　内部酸化速度に対する計算値と実験値の比較

Fe-0.2 mass%Si 鋼と Fe-0.5 mass%Si 鋼を酸素分圧が 7.61×10^{-14} Pa および 2.76×10^{-13} Pa の雰囲気下で 850 ℃で加熱した際の、内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-6～9 に示す。Fe-0.2 mass%Si 鋼、Fe-0.5 mass%Si 鋼とも表面近傍に SiO_2 の微細粒子が均一かつ層状に分散した内部酸化層の生成が認められた。これら内部酸化層の厚さは放物線則に従い、酸化時間の増加とともに増加した。

これら Fe-Si 鋼の内部酸化速度（内部酸化層厚の時間依存性）を Fig.5-10～13 に示す。Fig.5-10～13 には、５．１節に記載した手法により算出した計算値もあわせて記載している。Fe-0.2 mass%Si 鋼と Fe-0.5 mass%Si 鋼とも、内部酸化速度の実験値は計算値より若干大きいが、その差異は小さく、実験値と計算値とは概ね一致した。

この比較から、（５－１２）式（５－１３）式および（５－１５）式による内部酸化速度定数の算出は妥当であり、850 ℃での酸化においては、Do、$No^{(s)}$をそれぞれ

$$D_o = 1.99 \times 10^{-11} \qquad (m^2/s)$$

$$No^{(s)} = 3.32 \times 10^3 \sqrt{PO_2} \qquad (mol/mol)$$

と設定するのが適切であり、これらを定数として内部酸化速度を定量的に予測できることを検証した。

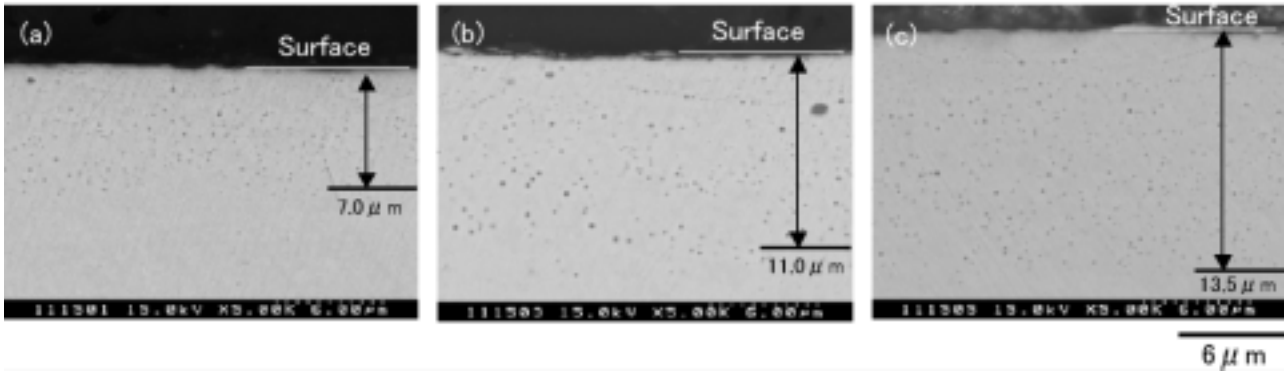


Fig. 5-6　Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2 mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=7.61×10^{-14} Pa.

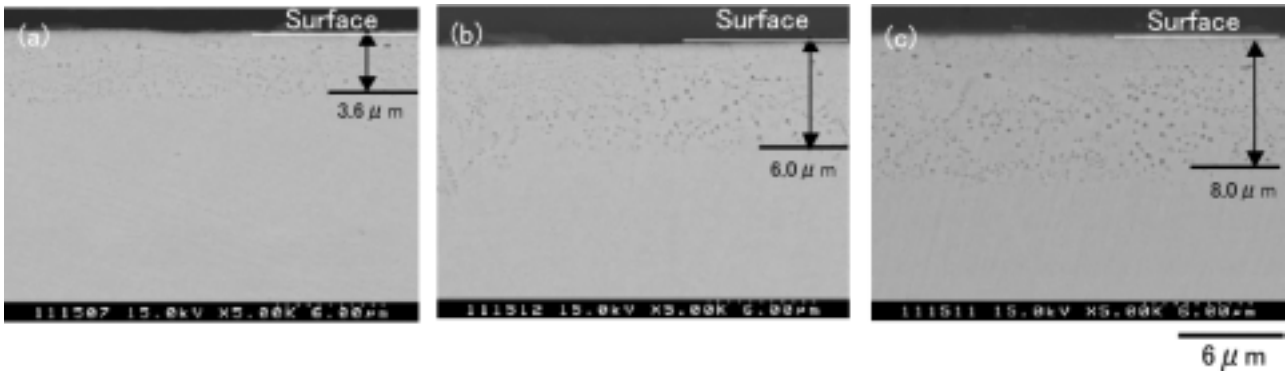


Fig. 5-7　Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.5mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=7.61×10^{-14} Pa.

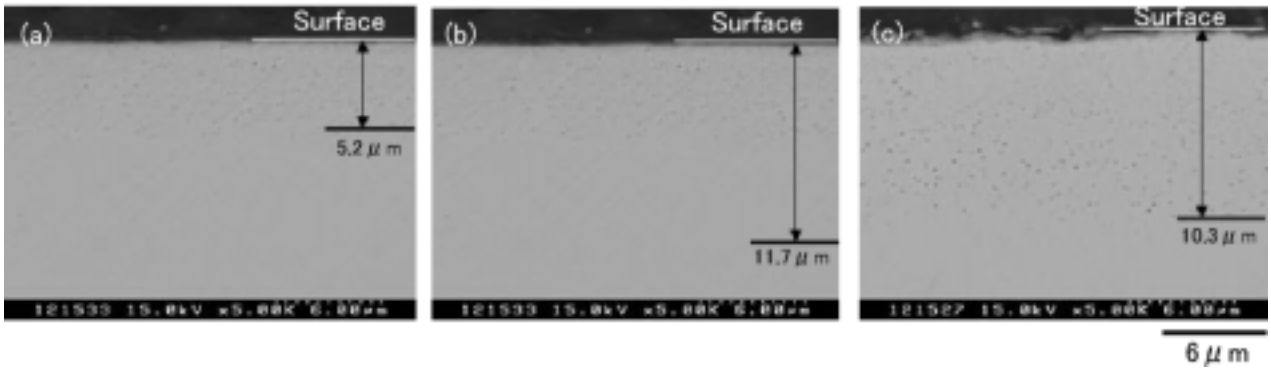


Fig. 5-8 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2 mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=2.76×10^{-13} Pa.

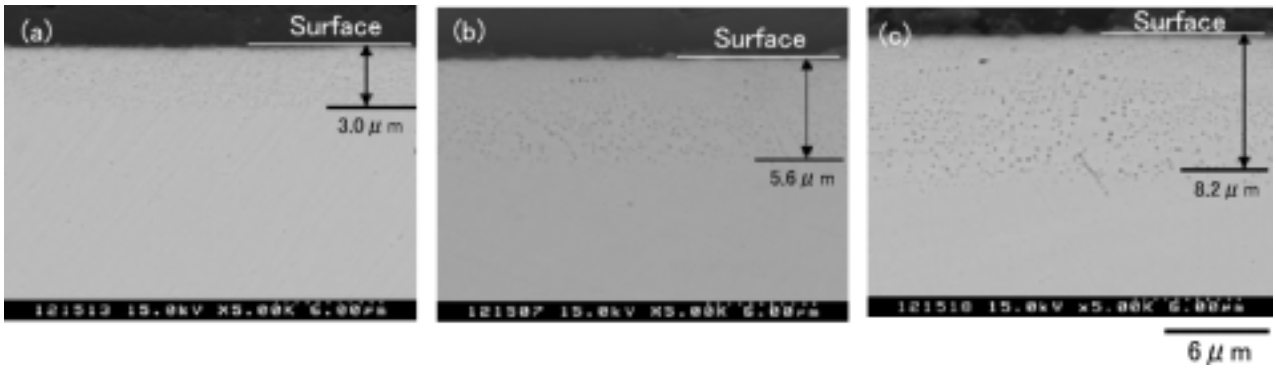


Fig. 5-9 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.5mass%Si alloy specimens oxidized at 850 ℃ for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of P_{O_2}=2.76×10^{-13} Pa.

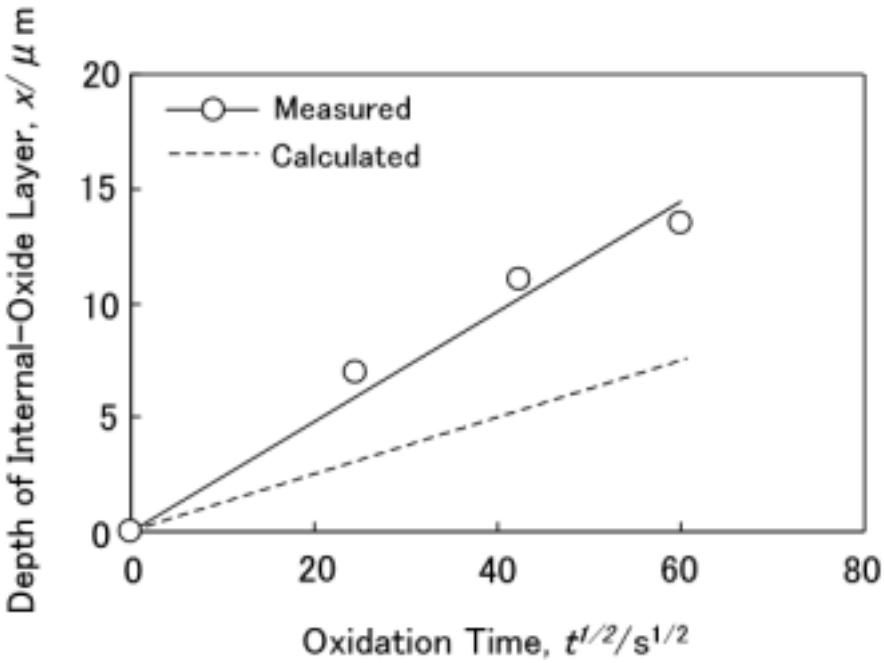


Fig. 5-10 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.2 mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of P_{O_2}=7.61×10^{-14} Pa at 850 ℃.

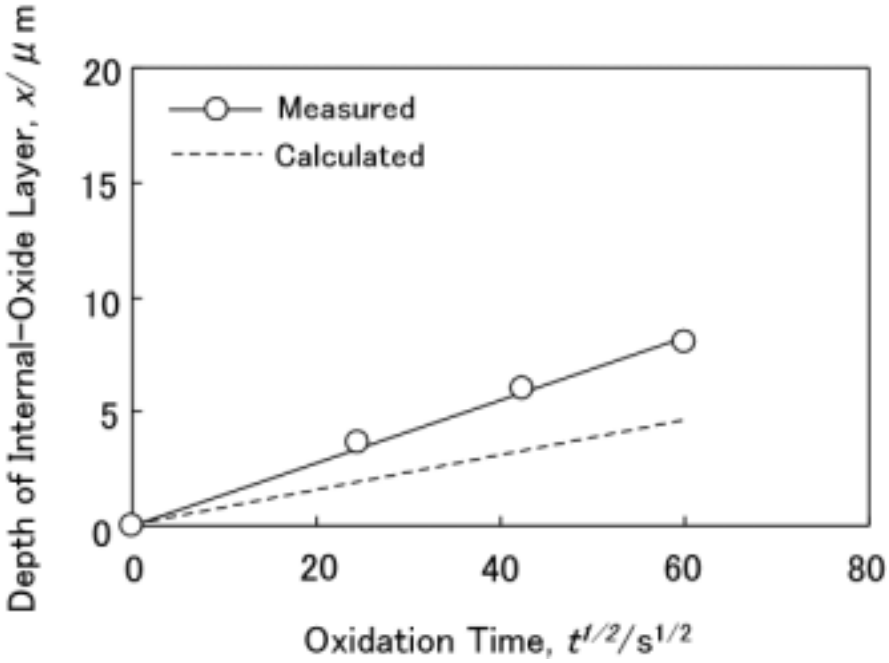


Fig. 5-11 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.5mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of P_{O_2}=7.61×10^{-14} Pa at 850 ℃.

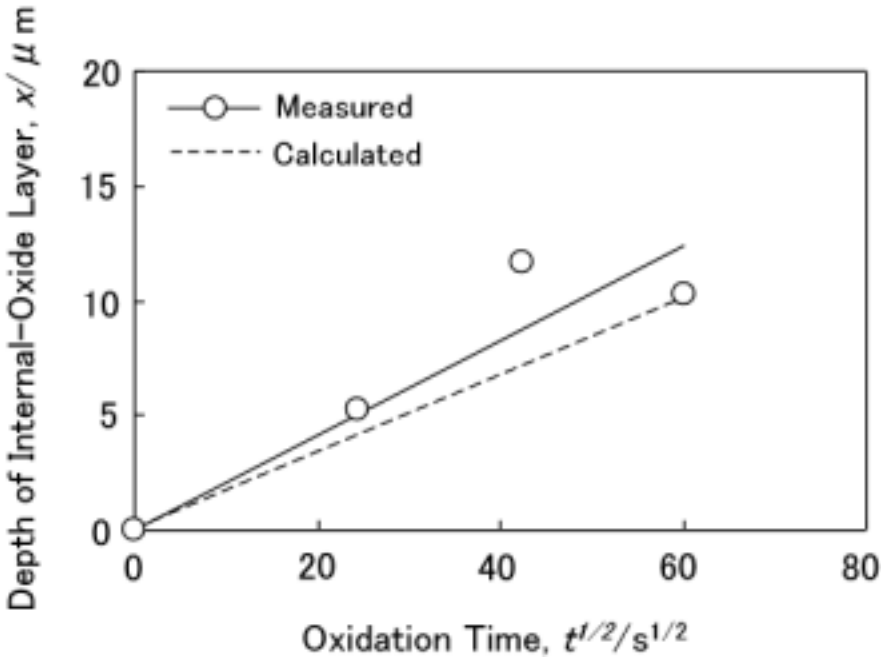


Fig. 5-12 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.2mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of $P_{O_2}=2.76\times10^{-13}$ Pa at 850 ℃.

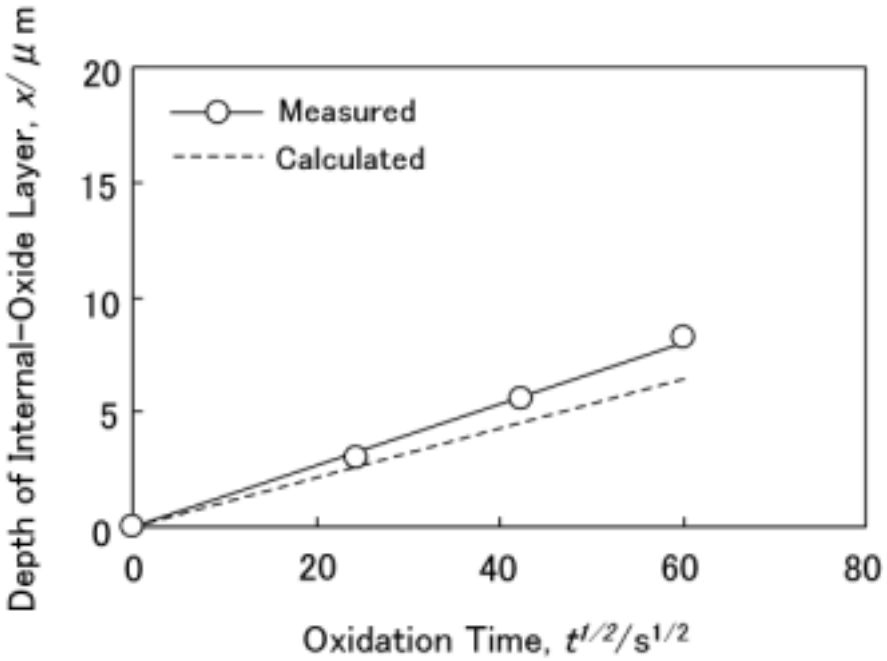


Fig. 5-13 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.5mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of $P_{O_2}=2.76\times10^{-13}$ Pa at 850 ℃.

5.4.4　内部酸化と外部酸化の境界条件の算出

5.2.3 節に記載したように、内部酸化から外部酸化への移行条件は（５－１０）式と、（５－１１）式を連立方程式として解くことにより算出することができる。そこで（５－１０）式の D_o、$N_o^{(s)}$に５．４．３節で設定した値を代入し、温度を 850 ℃に設定し、$N_B^{(0)}$と P_{O_2}をパラメーターとして外部酸化と内部酸化の境界を算出した [11-14]。なお計算に際して、酸化物の係数:n、SiO_2のモル体積：Vox、：Fe 中の Si の拡散係数：D_x、内部酸化層中の酸化物の体積分率：g^*、Fe のモル体積：V にはそれぞれ n=2、Vox= 23.11 cm^3/mol、Dx= 4.28 $\times 10^{-15}$ m^2/s、g^*=0.3、V= 7.096 cm^3/mol を使用した。

Si 添加鋼（Fe-Si 系合金）に対する 850 ℃での内部酸化と外部酸化の境界を計算した結果を Fig.5-14 に示す。Fe 中の Si 初期濃度（モル分率）と雰囲気酸素圧（酸素分圧）をパラメータに計算を行っており、Fig.5-14 は前者を横軸、後者を縦軸にしてその境界を示している。内部酸化が発生する酸素分圧域は Si 濃度が増加するにしたがって狭くなり、Si 添加量が 1wt%以上では内部酸化生成域がなくなることがわかる。

酸化機構の模式図を Fig.5-15 に示す。内部酸化が生じるのは Fig.5-14 における（ｃ）の領域であり、これより酸素分圧の低い（ｄ）の領域では外部酸化が生じる。これは（ｄ）の領域では酸素分圧が低く、酸素の拡散が極端に遅いため、相対的に Si の表面拡散が速くなり表面に SiO_2の極薄酸化皮膜（外部酸化）を生成されるために内部酸化が生じないと考えられる。さらに酸素分圧の低い（ｅ）の領域では絶対的に酸素が少ないことから、外部酸化も内部酸化も生じない。一方、（ｃ）より酸素分圧の高い（ｂ）の領域ではファイヤライト：Fe_2SiO_4が内層スケールとして生成するため、内部酸化は生じなくなる。さらに酸素分圧の高い（ａ）の領域では FeO が生成する。FeO の一部は SiO_2と反応して Fe_2SiO_4を生成するが、SiO_2が消費されると FeO の成長が続く。

なお、第 2 章で論じた加熱炉におけるスケール生成の雰囲気は、（ａ）、もしくは（ｂ）の酸素分圧領域に相当し、外層スケールとして FeO、内層スケールとして、FeO と SiO_2の反応により生成した Fe_2SiO_4と FeO の混合層が生成し、Si 量によっては内部酸化層として SiO_2が生成すると考えられる。2 章の Fig.2-6 に示すように Si 量が 0.5 mass%の鋼材においては、内部酸化層が確認できたものの、Si 量が 1.5 mass%,3 mass%の鋼材では内部酸化層が確認できていない。これは Si 濃度が増加するに伴って、内部酸化生成域が狭くなり、1 mass%以上で内部酸化域がなくなることと対応している。

このように Si 添加鋼（Fe-Si 系合金）における酸化の形態は、Si 濃度や酸素分圧（露点）によって変化する。Fig.2-14 には所定の Si 濃度や酸素分圧で酸化実験を行った際の酸化状況を実験的に確認、分類した結果も示している。内部酸化のみが起こる領域は Fig.2-14 における（ｃ）の領域に対応している。また外部酸化や表面酸化が起こる領域もそれぞれ Fig.2-14 における（ｄ)、（ｂ）領域に対応している。

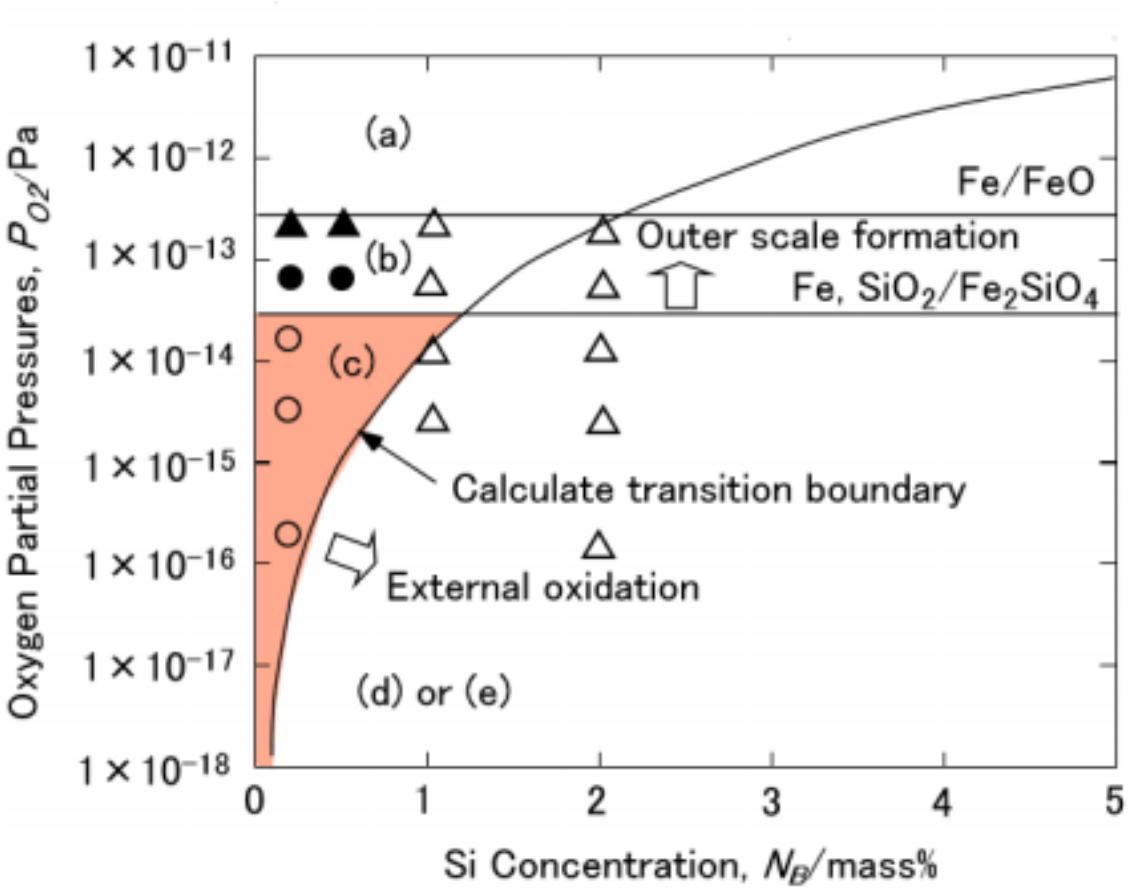


Fig. 2-14 Oxygen partial pressure vs Si concentration to illustrate transition from internal to external oxidation in Fe-Si alloys at 850 ℃; ○ exhibiting internal oxidation; ● exhibiting internal and external oxidation; △ exhibiting external oxidation; ▲ exhibiting outer scale formation.

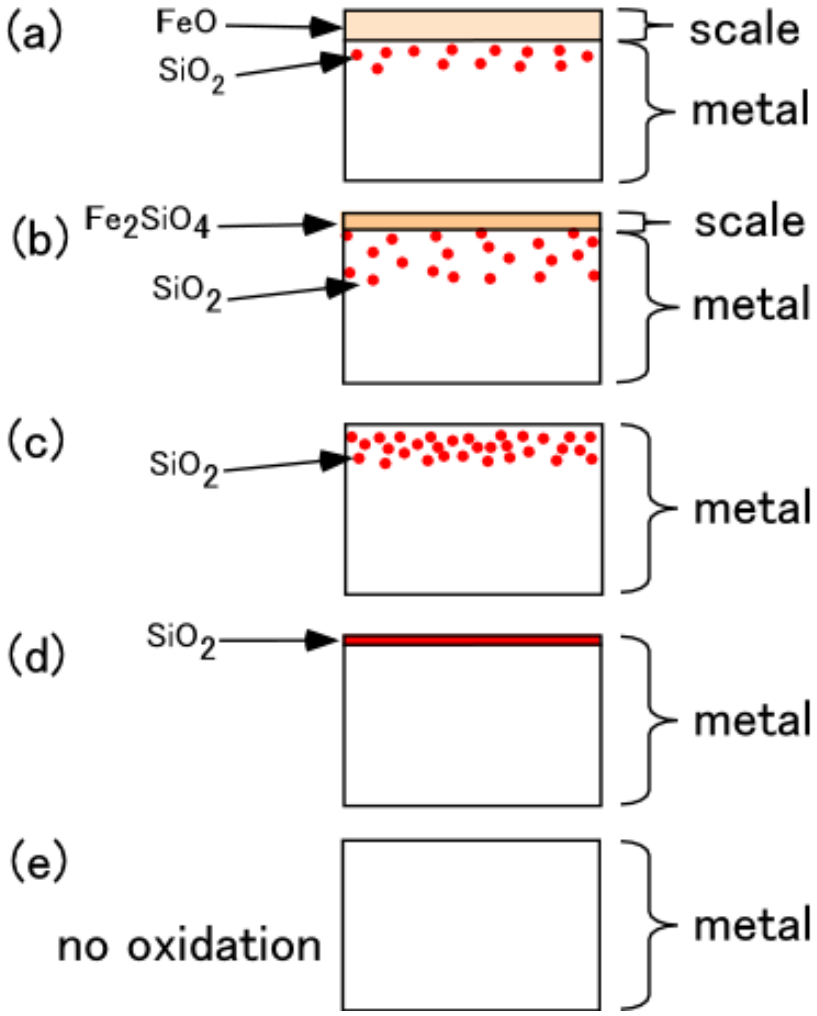


Fig. 2-15 Schematic representation of several scale structures of Fe-Si alloys. (a) formation of FeO scale, (b) formation of internal-oxide layer of SiO_2 and Fe_2SiO_4 scale, (c) formation of internal-oxide layer of SiO_2, (d) formation of external scale of SiO_2, (e) no oxidation.

5.5　結 言

Si 添加鋼（Fe-Si 系合金）に生成するファイヤライトの生成機構解明の一環として、ファイアライト生成の前段階である内部酸化に関して、内部酸化数の算出を試みた。内部酸化速度の計算式として $x=(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)^{1/2}t^{1/2}$ を設定し、内部酸化速度定数：$(2D_oN_o^{(s)}/N_B^{(0)}n)$を構成するパラメーターである D_o、$N_o^{(s)}$に対して、種々の酸化条件における値を明らかにし、内部酸化速度の計算式を導出した。この計算式から算出した内部酸化速度は酸化実験から求めた内部酸化速度と一致し、前記計算式の妥当性が検証できた。

また、所定の酸化条件における D_o、$N_o^{(s)}$の値が明らかになったことから、これら数値を内部酸化から外部酸化への移行予測式に代入し、「合金元素添加量（Si 濃度)」「雰囲気酸素分圧」をパラメーターにして、内部酸化から外部酸化に移行する境界条件を算出した。その結果、内部酸化が発生する酸素分圧域は Si 濃度が増加するにしたがって狭くなり、Si 濃度が 1wt%以下の Si 添加鋼でのみ内部酸化が発生することが明らかとなった。あわせて、所定組成の Si 添加鋼に対して、内部酸化が発生する酸素分圧域、内部酸化から外部酸化へ移行する酸素分圧も明らかとなった。なお、今後は同様の計算手法を用いて Cr 含有鋼の内部酸化挙動についても調査し、内層スケール生成機構の解明とその制御方法に活用する。

参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.

5) K. Kusabiraki, H. Sugihara and T. Ooka : Tetsu-to-Hagane, 77 (1991), 15.

6) T. Nakamura and M. Sato : Tetsu-to-Hagane, 79 (1993), 597.

7) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T. Narita: Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 878.

8) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1349.

9) C. Wagner : Z. Elektrochem., 63 (1959), 772.

10) R. A. Rapp: Acta Metall., 9 (1961), 730.

11) J. Takada and M. Adachi : J. Mater. Sci., 21 (1986), 2133.

12) M. T. Hepworth, R. P. Smith and E. T. Turkdogan : Trans. Metal. Soc. AIME, 236 (1966), 1278.

13) J. H. Swisher and E. T. Turkdogan : Trans. Metal. Soc. AIME, 239 (1967), 426.

14) J. Takada and S. Yamamoto, S. Kikuchi and M. Adachi : Oxid. Met., 25(1/2) (1986), 93.

15) J. H. Swisher and E. O. Fuchs : Trans. TMS-AIME, 245 (1969), 1789.

16) S. Wood, D. Adamonis, A. Guha, W. A. Soffa and G. H. Meier : Metal. Trans., 6A (1975), 1793.

第 6 章

Cr 含有鋼の 1 次スケールの性状と高温密着性

6.1 緒 言

鋼材の熱間圧延プロセスにおいては、鋼材表面に形成されるスケールの微細構造とその剥離性は、表面疵などの鋼材の表面品質に大きな影響を与える。

熱間圧延プロセスの初期過程において、スラブが 1000 ℃以上の高温に再加熱される際にその表面に 1 次スケールが形成される。すなわち、Cr,Si 等の合金元素を含有する鋼材においては、Fe_2O_3（ヘマタイト）、Fe_3O_4（マグネタイト）、 FeO（ウスタイト）から構成される外層スケールと、Cr,Si を含有する酸化物から構成される内層スケールからなる 1 次スケールが生成する。

外層スケールは、加熱後の高圧水デスケーリングによって容易に除去される。しかしながら、Cr,Si を含有する内層スケールは鋼材表面に強固に密着し、高圧水デスケーリングによる剥離性が悪くなる。その結果、内層スケールの一部はデスケーリング後も鋼材表面に残留する。残留した内層スケールは熱間圧延中に鋼材表面に押し込まれ、その結果鋼材表面に表面疵を生成させる。したがって、鋼材の表面品質を改善させるためには、デスケーリングによって内層スケールを容易に剥離させることが可能な加熱条件を明らかにすることが重要である。

スケールの密着性の評価手法については、メカニカルデスケーリング性など室温での評価については確立された手法がある[1-4]。しかしながら、高温でのスケール密着性の評価については、衝撃試験、引張り試験、曲げ試験[5-7]などで試みた報告例があるが、確立された手法はない。したがって、スケールの微細構造と高温密着性の関係については十分に理解されていないのが現状である。

低炭素鋼の高温酸化については、スケールの生成挙動と微細構造について多くの文献[8-11]で報告されている。低炭素鋼のスケールは、Fe_2O_3（ヘマタイト）、Fe_3O_4（マグネタイト）、FeO（ウスタイト）からなり、表面から鋼材側に平衡酸素ポテンシャルの高い酸化物から低い酸化物となって層状に形成される。FeO 層は、570 ℃以下で等温保持すると、α-Fe と Fe_3O_4 に分解することが知られている[12,13]。しかしながら、分解前の FeO と鋼材の界面に連続冷却中に形成された Fe_3O_4 はデスケーリング性を阻害する。Fe_3O_4 は酸洗や種々のデスケーリング法で除去されにくい酸化物[14,15]であり、FeO の分解で Fe_3O_4 が生じるとスケールは除去されにくくなる[1-4,16]。FeO の分解による Fe_3O_4 の生成には、熱間圧延時のコイルの巻取温度や冷却速度が大きく影響し[14,17]、熱間圧延後の酸洗速度に影響を与えることが報告されている。

Si 含有鋼の高温酸化においては、Si がスケールの成長と構造に影響を及ぼすことが報告されている[18-25]。鋼材中の Si は酸化されて SiO_2 となって鋼材表面に分散し、これらが FeO と反応して Fe_2SiO_4 が生成するとされている[25]。1170 ℃を超える温度においては、Fe_2SiO_4 が液相となって楔状に鋼材の粒界に浸透し、酸化速度と高圧水によるデスケーリング性に影響を与えることが報告されている[18-20]。

スケールの微細構造と特性に及ぼす Cr の影響については、ステンレス鋼に関して多数報告されている[26,27]。しかしながら、2.0 mass %より少ない Cr を含有する低合金鋼の表面に生成するスケールの微細構造と密着性に関しては従来報告がなされていない。したがって、Cr,Si を含む低合金鋼のデスケーリング特性を理解するためには、内層スケールの微細構造と高温密着性の関係を明らかにする必要がある。

本研究では、デスケーリングによって容易に剥離する内層スケールを生成させることが

できる加熱条件を調査するため、Cr を含有する鋼材に形成される 1 次スケールの高温密着性とその微細構造について、高温圧縮試験ならびに顕微ラマン分光法、EPMA、SEM を用いて調べた。

6.2　実験方法

6.2.1　供試材と酸化実験

本研究では、種々の Cr 量を含有する実用鋼を検討対象とした。Table 6-1 に鋼材の組成を示す。鋼材から 8 mmφ×12 mmL の円柱状試験片を切り出し、酸化試験の前に試験片表面を研磨した。

Table 6-1　Chemical compositions of examined steels. (mass %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
A	0.31	0.19	0.75	0.012	0.006	1.10	bal.
B	0.32	0.20	0.68	0.011	0.003	0.90	bal.
C	0.10	0.18	0.41	0.013	0.013	0.04	bal.

スケール生成とスケールの密着性評価の過程を Fig.6-1 に示す。まず、72 % N_2 +18% H_2O +10 % CO_2 のガス組成の雰囲気中で 1.8 ～ 3.6 ks の酸化を行った。加熱温度は 1100、1200、1300 ℃とし、ガスの総流量は 30 l/min である。酸化雰囲気は、熱間圧延工程の加熱炉で燃料としてしばしば使用される液化天然ガス（LNG）の燃焼ガスを模擬して調整したガス組成としている。N_2 雰囲気中で昇温し、材料温度が所定温度に到達した後、上述の燃焼雰囲気組成の混合ガスを導入して所定時間保持し、N_2 雰囲気中で降温して常温まで冷却した。次に高温酸化処理前後の試験片の重量を測定し、その差から試験片の単位表面積あたりの

酸化増量(mg/cm²)を算出して、酸化挙動を評価した。

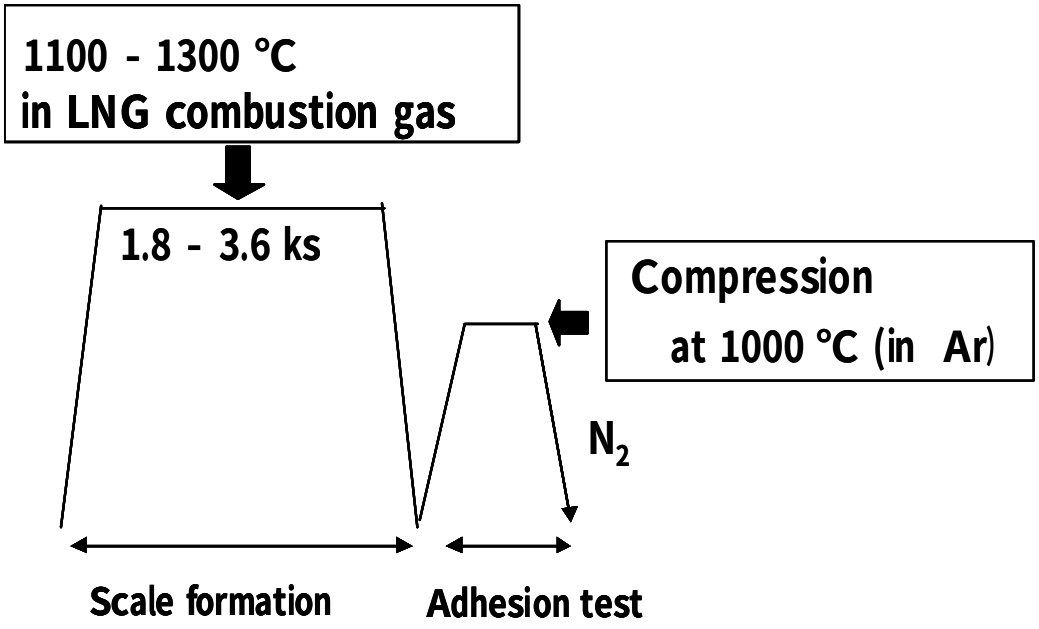


Fig. 6-1　Schematic diagram showing the experimental procedure.

6.2.2　1 次スケールの高温密着性評価

本研究では、スケールの密着性は、高温変形後に残留するスケールの面積率で評価した。加熱時には、Fe_2O_3,Fe_3O_4,FeO の 3 層からなる外層スケール、および Cr,Si が濃化した内層スケール、すなわち内層スケールから構成される厚いスケールが生成するが、外層の 3 層スケールは容易に剥がれるものの、内層スケールは強固に鋼に密着して残り、表面性状劣化の原因となる。鋼材表面の表面疵などの微小欠陥は、内層スケール、すなわち内層スケールの取れ残りが多いほど増加する。

圧縮試験による密着性評価試験の概略を Fig.6-2 に示す。外層スケールをあらかじめ取り除き、内層スケールのみ残った試験片を真空中で昇温して 1000 ℃に到達後 5 分保持し、

その後圧縮して内層スケールを剥離させることにより高温密着性を評価した。圧縮歪率は 50 %、歪速度は 10 mm/s である。その後、Ar 中で常温まで急冷し、剥離後のスケール生成を抑制した。スケールの密着性は、残留したスケールが付着した面積の全面積に対する割合で定量化した。

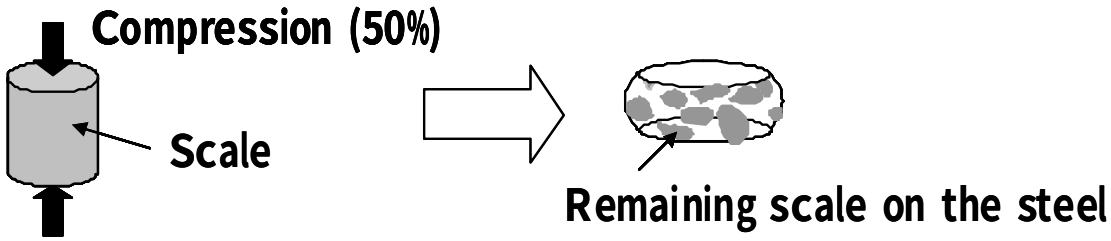
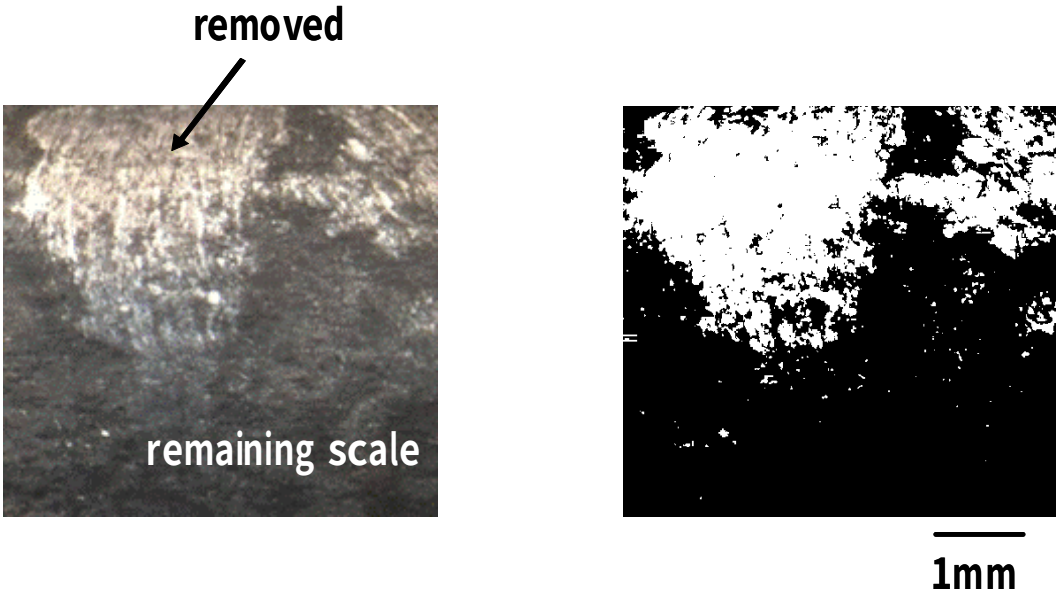


Fig.6-2 Schematic diagram showing the procedure used to evaluate adhesion at high temperature.



(a) optical micrograph of the steel surface after the compression test

(b) binarized image (area fraction of remaining scale: 68 %)

Fig.6-3 Optical microgragh and binary image of the steel surface after the hot compression test.

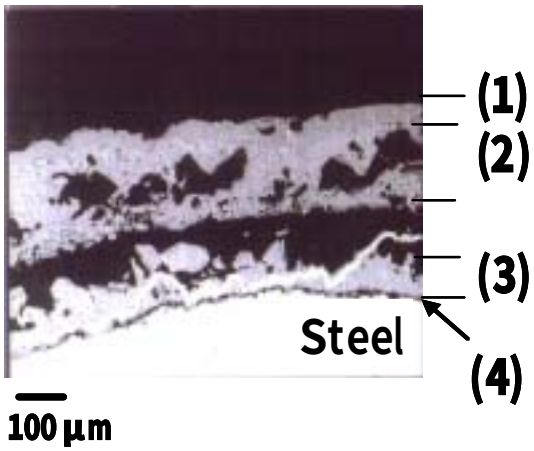
Fig.6-3(a)に、圧縮試験後の試験片表面の光学写真を示す。スケールが残留している部分とスケールが剥離した部分を 2 値化処理によって分離した。Fig.6-3(b)中の黒い部分はスケールが残留している部分を示す。スケールの密着性は、残留スケールの面積率を算出して評価した。

6.2.3　1 次スケールの微細構造の評価

加熱試験後のサンプルに対して断面試料を作製し、1 次スケールの構造評価を行った。1 次スケールにおける Cr,Si の濃化については EPMA（日本電子製 JXA-8800RL）を用いて調べた。加速電圧は 15 kV、照射電流は 0.1 μA、ビーム径を 2.0 μm とした。

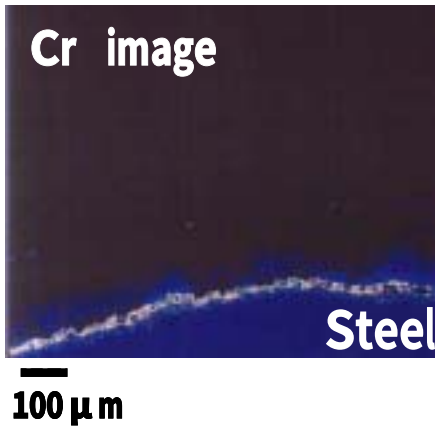
1 次スケールの各層の構造評価には、顕微ラマン分光装置（日本電子製 JRS-1000）を用いた。入射光源として、Ar レーザー（λ＝514.5 nm）を用い、照射出力は 40mW とした。測定配置は 180 °後方散乱配置で行った。ラマンスペクトルは、文献 [28,29] に示されている標準スペクトルをもとに同定した。

Fig.6-3 に顕微ラマン法および EPMA によるスケールの層構造の評価例を示す。さらに、内層スケールの鋼材側から観察した 3 次元構造を明らかにするため､Br-メタノール溶液により下地鋼を溶解させ、抽出した内層スケールを SEM により観察した。

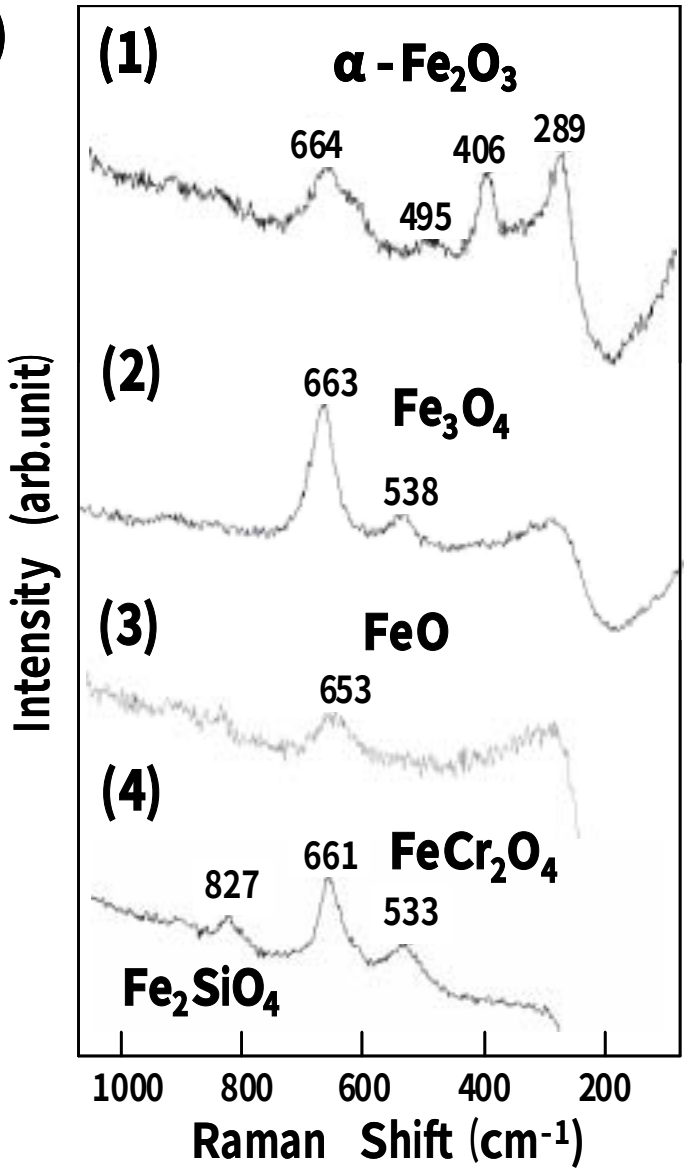


(a) SEM image

(b) Cr



(c) Si



(d) Raman spectra

Fig.6-3 Example showing characterization of the scale structure by EPMA and micro-Raman spectroscopy.

6．3　実験結果

6.3.1 Cr 含有鋼の酸化挙動

Fig.6-4 に 1100,1200,1300 ℃で 30 分間 Cr 含有鋼を酸化させた際の酸化増量に及ぼす酸化温度および Cr 濃度の影響を示す。Fig.6-4 に示すように、Cr 含有鋼の酸化増量は温度上昇に伴って増加する。さらに、鋼材 B（Cr 濃度：小）の酸化増量は、鋼材 A（Cr 濃度：大）よりも大きいことがわかる。一方、Cr を含まない鋼材 C の酸化増量は 1200 ℃で最大値を示し、1300 ℃で減少に転じた。

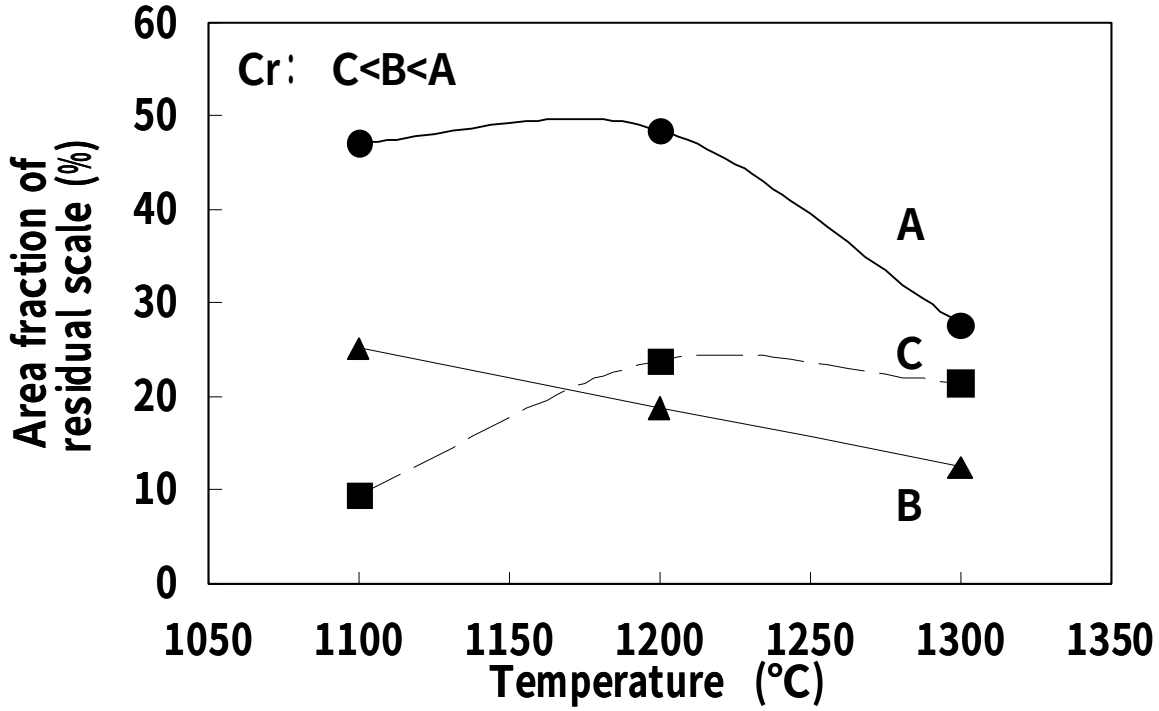


Fig.6-4 Effect of the amount of Cr and the temperature on the growth of scale (for 30 min)

6.3.2　Cr 含有鋼に生成する１次スケールの微細構造

Fig.6-5 に鋼材 A（Cr 濃度：大）の１次スケールの断面写真および EPMA、顕微ラマン法による 1100 ℃、1200 ℃の酸化においては、スケールと鋼材の界面に、Cr,Si が濃化した薄い内層スケール層が観察された。これらの層は、顕微ラマン法によって、$FeCr_2O_4$ および Fe_2SiO_4 と同定された。

一方、1300 ℃の酸化においては、Cr,Si が濃化した内層スケール（$FeCr_2O_4$ および Fe_2SiO_4）が不連続に生成することがわかった。さらに、ポーラスな酸化層（顕微ラマンにより、Fe_2SiO_4 を含む FeO 層であることが確認できた）が、不連続な内層スケールと鋼材の間に生成されていることがわかった。1300 ℃においては、外層スケールの厚みが急激に増加し、界面付近の内層スケールが FeO を主体とする構造に変化することがわかった。

鋼材側から見た内層スケールの 3 次元構造を明らかにするため、1100-1300 ℃で酸化させた鋼材 A に生成する内層スケールの鋼材側から見た表面形態を SEM で観察した結果を Fig.6-6 に示す。Fig.6-7 に、1100 ℃と 1300 ℃で酸化させた鋼材 A に生成する内層スケールをさらに高倍率で撮影した SEM 像を示す。

1100 ℃においては、内層スケール表面に微細酸化物が多数観察された。微細酸化物を SEM-EDX で分析した結果、高い Cr,Si が検出された。しかしながら、1300 ℃においては、Cr、Si を含有する微細酸化物が急激に減少し、ポーラスな表面形態を呈している。また、これらの酸化物は顕微ラマンによると Fe_2SiO_4 を含む FeO 層であると推定される。さらに、粒界の数が酸化温度の上昇に伴って減少していることが確認された。

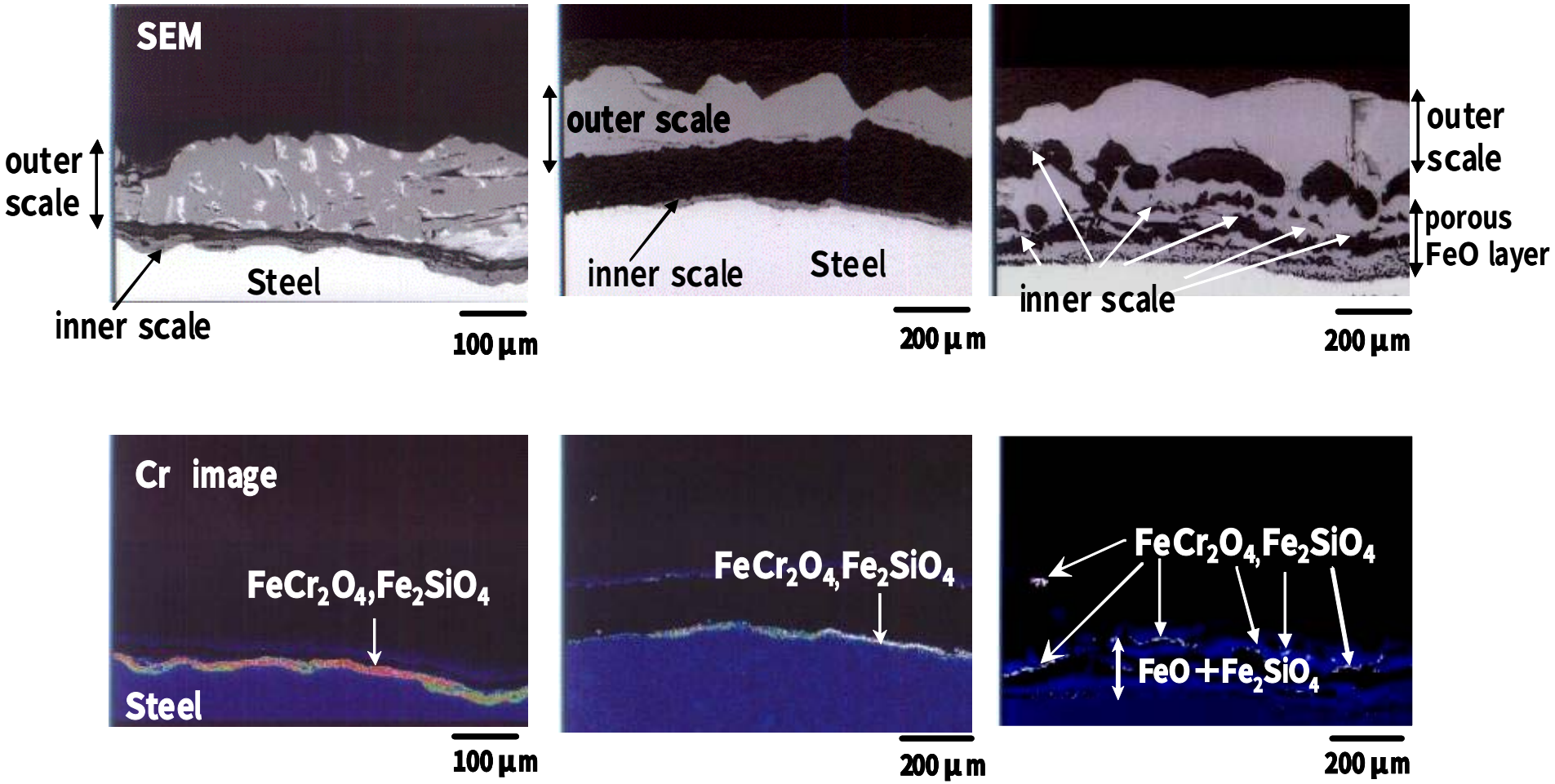
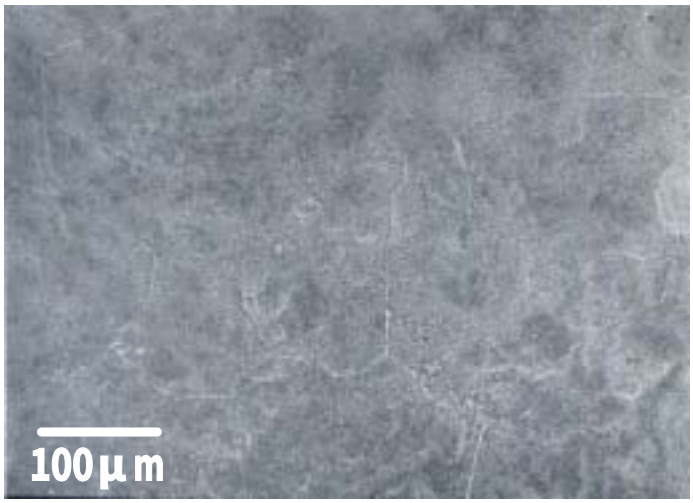
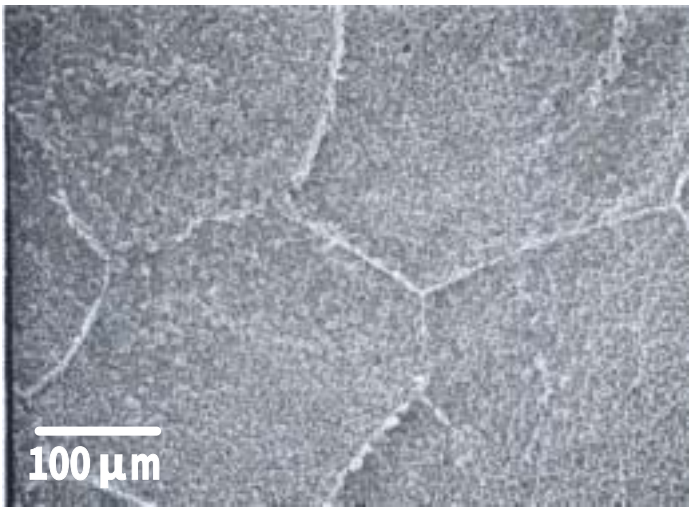


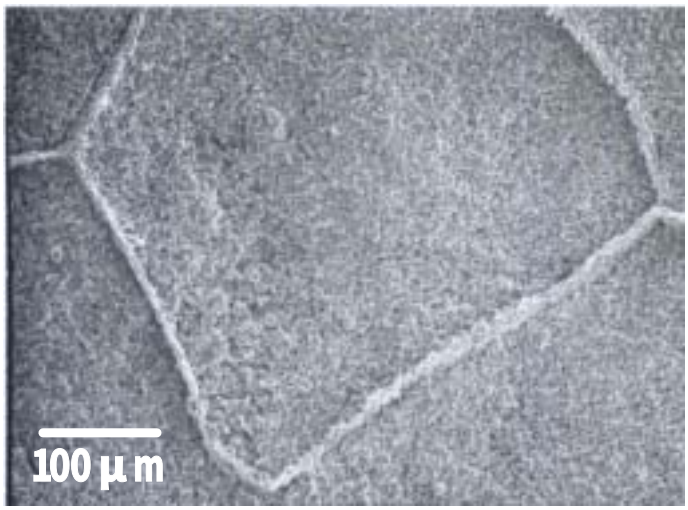
Fig.6-5 The structure of inner scale formed at various oxidation temperatures on Steel A (for 1.8 ks)



(a) 1100 ℃

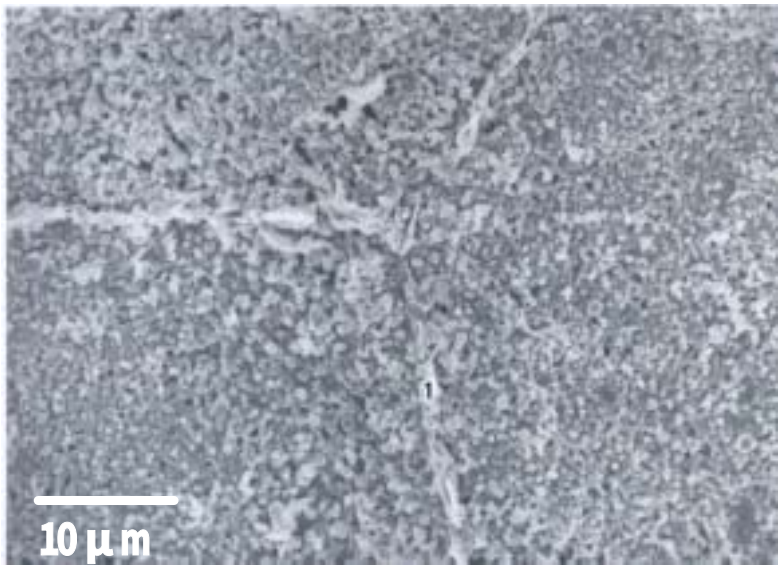


(b) 1200 ℃

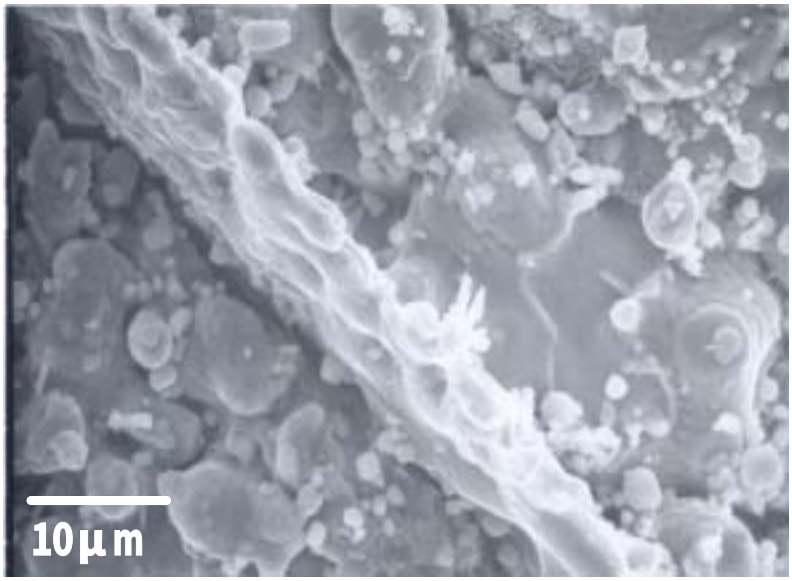


(c) 1300 ℃

Fig.6-6 SEM image of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel A at various temperatures.



(a) 1100 ℃



(b) 1300 ℃

Fig.6-7 Magnified SEM images of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel A at 1100 and 1300 ℃.

Fig.6-8 に鋼材 B のスケール断面と内層スケールの構造の評価結果を示す。1100 ℃の酸化においては、Cr,Si が濃化した内層スケールがスケールと鋼材の界面に生成していることがわかった。また、内層スケールの厚みは鋼材 A より薄く、その構造は顕微ラマン法により $FeCr_2O_4$ と Fe_2SiO_4 と同定された。

1200 ℃の酸化においては、Cr,Si が濃化した不連続な内層スケールが生成され、その構造は顕微ラマンにより $FeCr_2O_4$ と Fe_2SiO_4 および FeO からなることがわかった。

1300 ℃の酸化においては、Fe_2SiO_4 を含む FeO 層が不連続な内層スケールと鋼材の間に生成していることがわかる。また Fe_2SiO_4 を含む FeO 層は鋼材 A より厚く生成している。

以上の結果より、鋼材 B においても、1100 ℃で内層スケール層が鋼材表面に均一に生成されるが、1200 ℃で内層スケールが不連続となり FeO が形成され、1300 ℃でさらに FeO 層が厚くなる。このような内層スケールの構造変化は、Cr を多く含有する鋼材 A より低い温度で生じている。

Fig.6-9 に鋼側から観察した鋼材 B の内層スケールの形態を示す。1100 ℃の酸化においては、Cr,Si を含有する微細酸化物が密集している。

1300 ℃で酸化した場合は、微細酸化物の数は減少し、Fe,Si,O を含むポーラスな酸化物が観察された。酸化温度の上昇に伴って、結晶粒界の数と深さは減少し、内層スケールと鋼の界面が平坦化していることがわかる。

Fig.6-10 に 1100 ℃および 1300 ℃で酸化した際に生成する内層スケールをさらに拡大して SEM 観察した結果を示す。鋼材 B 上に 1300 ℃で酸化した際に生成する内層スケールの構造は、鋼材 B よりさらにポーラスな構造であることがわかる。

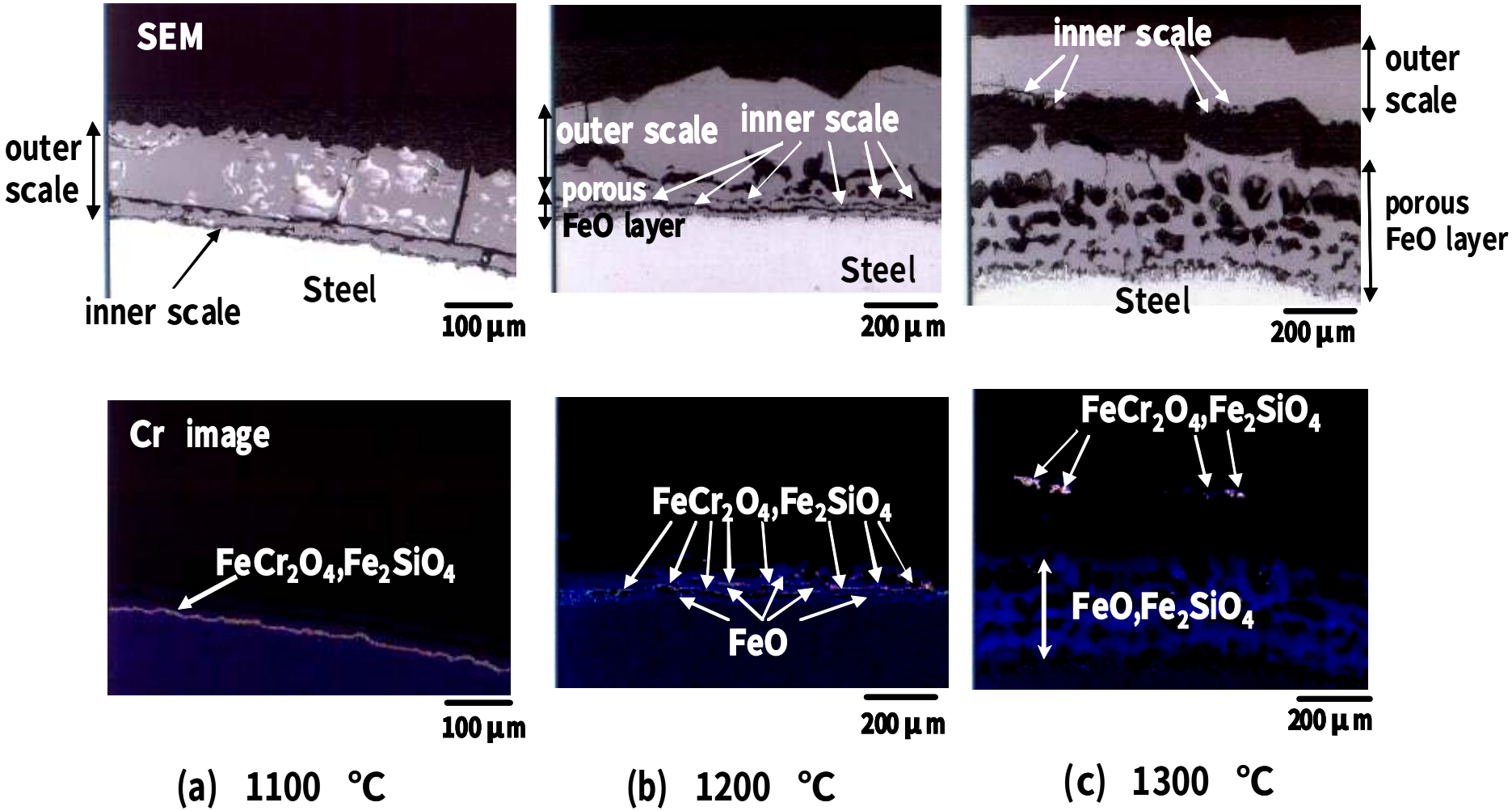
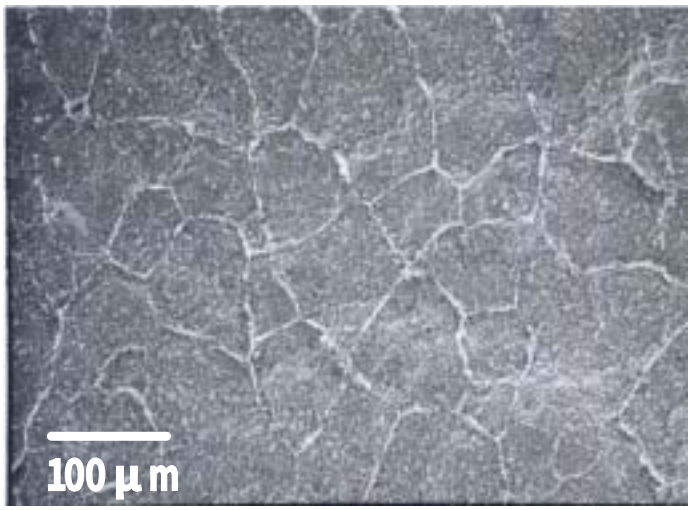
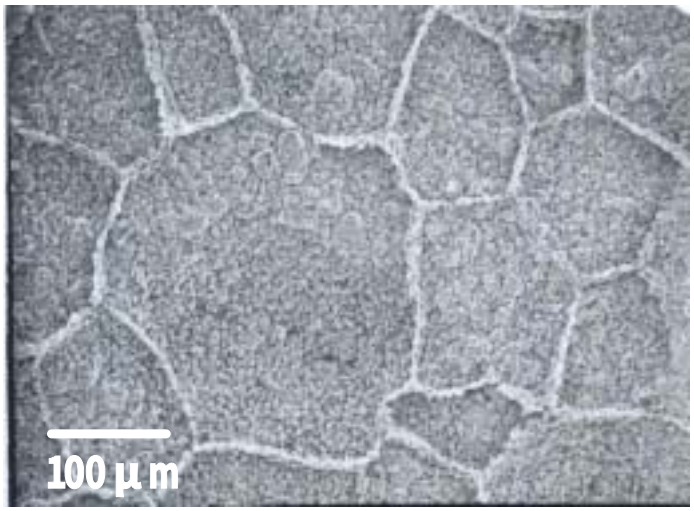


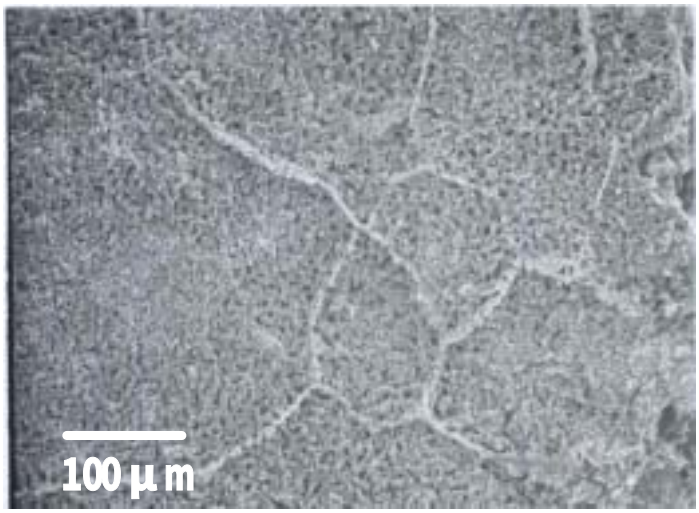
Fig.6-8 The structure of inner scale obtained at various temperatures on Steel B (for 1.8 ks).



(a) 1100 ℃

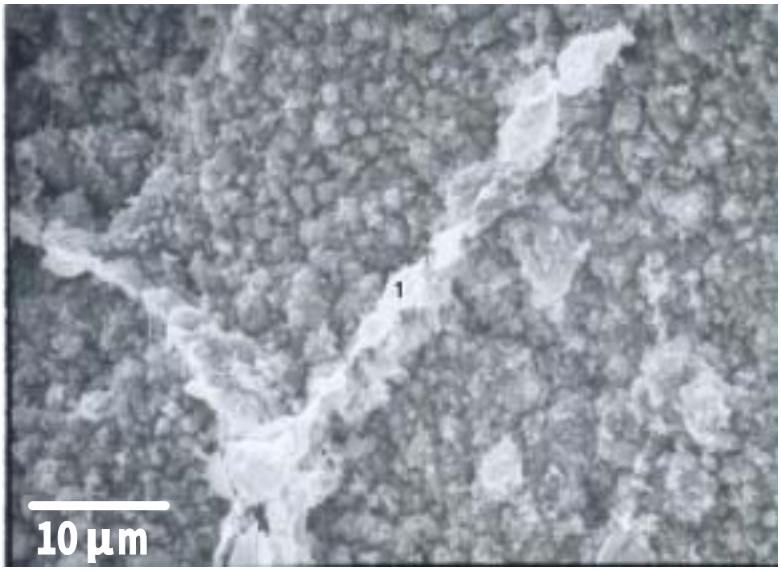


(b) 1200 ℃

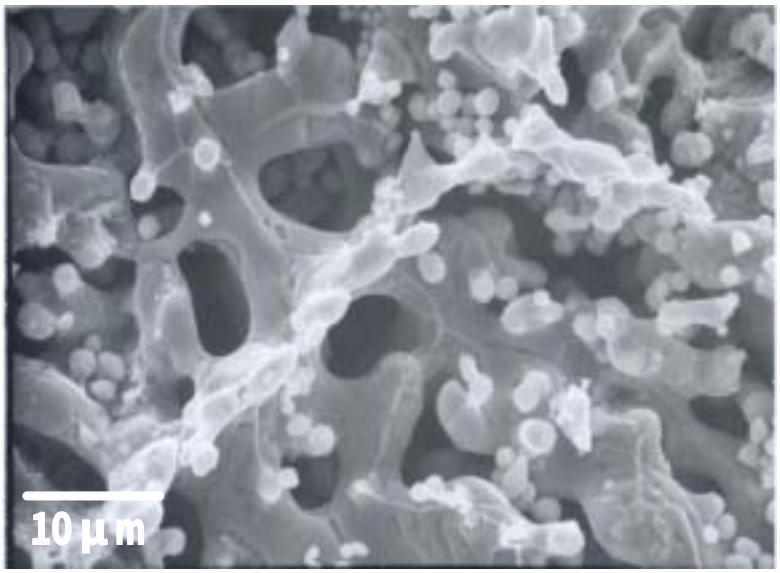


(c) 1300 ℃

Fig.6-9 SEM image of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel B at various temperatures.



(a) 1100 ℃



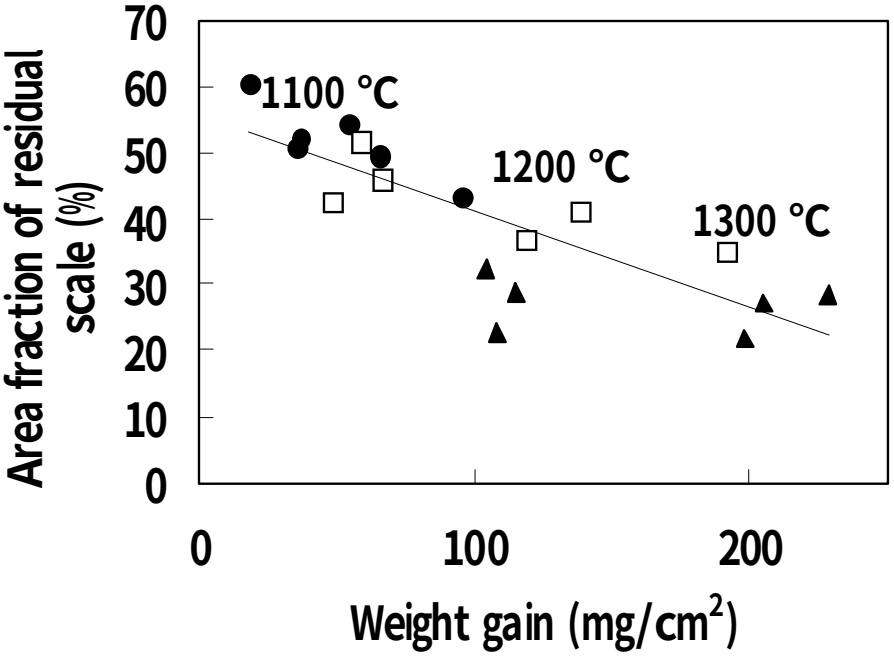
(c) 1300 ℃

Fig.6-10 Magnified SEM images of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel B at 1100 and 1300 ℃.

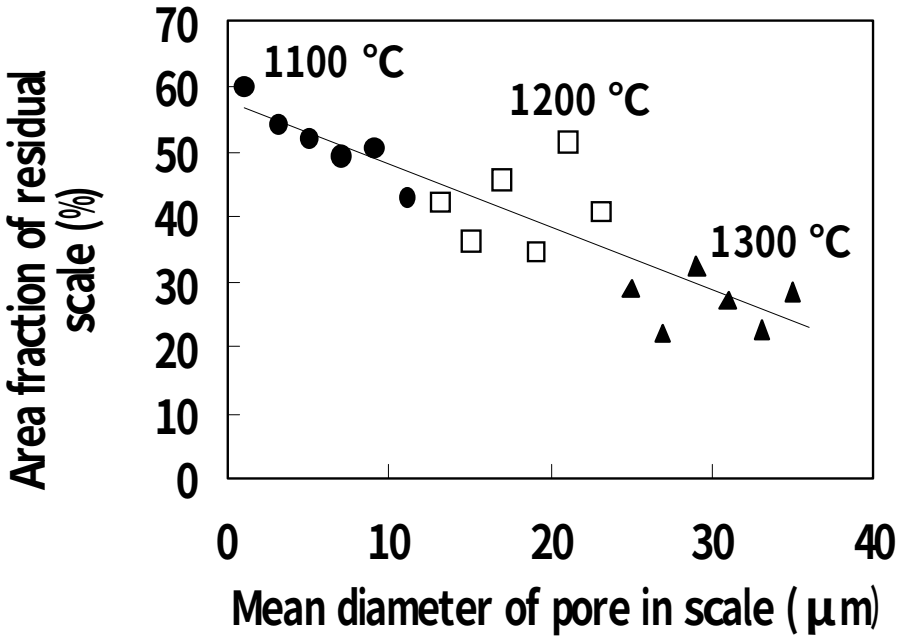
6.3.3　Cr 含有鋼に生成する１次スケールの高温密着性評価

Fig.6-11(a),(b)にそれぞれ、内層スケールの密着性と酸化増量、スケール内の気孔径との関係を示す。残留スケールの面積率が高い場合は密着性が良く（剥離性劣）、低い場合は密着性が悪い（剥離性良）ことを示す。Fig.6-11 より、高温で酸化すると酸化増量と気孔径が増加し、スケールの密着性は低下することがわかる。

Fig.6-12 に、内層スケールの高温密着性と Cr 濃度の関係を示す。鋼材 A,B のスケール密着性は酸化温度の上昇に伴って減少した。特に鋼材 B のスケール密着性は、酸化温度の影響を大きく受け、全ての酸化温度で鋼材 A より低い密着性を示した。鋼材中に Cr を含まない鋼材 C のスケール密着性は、1100 ℃では最も低いが、1200 ℃では増加に転じた。



(a) weight gain versus adhesion



(b) mean diameter of pore in scale versus adhesion

Fig.6-11 Effect of temperature on adhesion of scale on Steel A at high temperature.

(a) adhesion as a function of weight gain,

(b) adhesion as a function of the mean diameter of the pores.

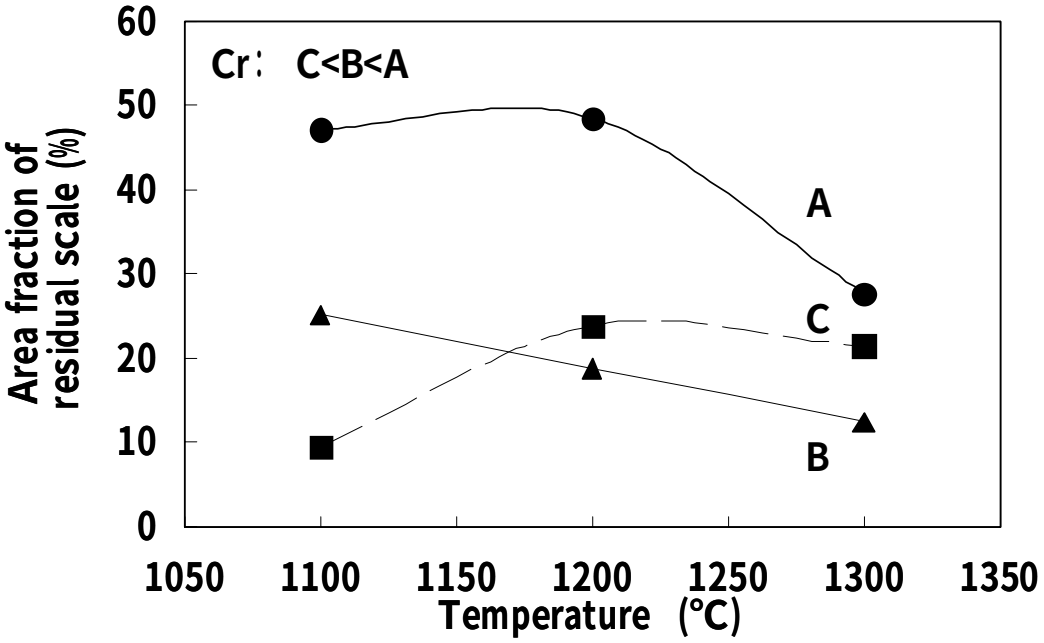


Fig.6-12 Effect of Cr content on the high temperature adhesion of scale (for 1.8ks).

6.4 考 察

6.4.1 Cr含有鋼のスケール構造

Cr 含有鋼上に生成するスケールの層構造の詳細を明らかにするため、種々の酸化物の平衡酸素分圧の計算を行った。Table 6-2 に 1100 ℃における種々の酸化物の平衡酸素分圧の計算結果を示す。

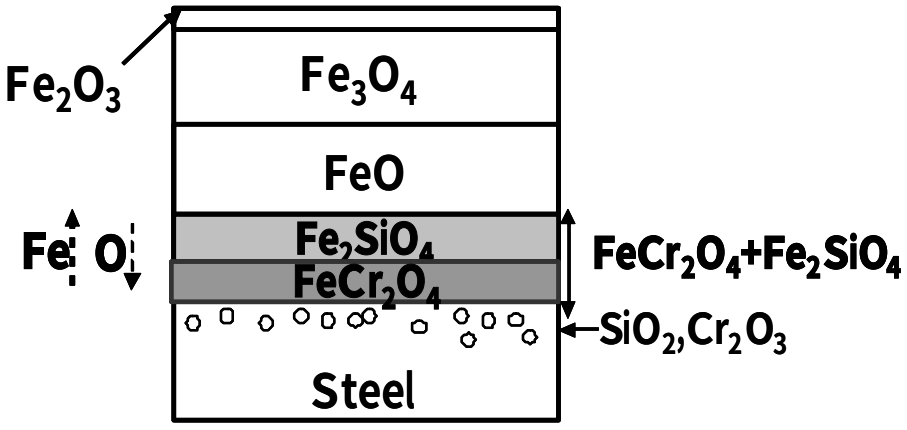
合金鋼の酸化においては、高い平衡酸素分圧を有する酸化物が外層スケールとして生成し、低い平衡酸素分圧を有する酸化物は内層スケールとして生成する。平衡酸素分圧の計算および顕微ラマン・EPMA によるスケール構造の評価から、1100 ℃の酸化で生成する Cr 含有鋼のスケール構造を推定した。

外層スケールは上層から、Fe_2O_3,Fe_3O_4,FeO から構成され、内層スケールは Cr,Si を含有する酸化物層からなることが上述の検討でわかった。熱力学計算の結果から、内層スケールの第 1 層目は Fe_2SiO_4 であり、第 2 層目は $FeCr_2O_4$ である。内層スケールのさらに下層（すなわち鋼材内部）には、SiO_2 と Cr_2O_3 が内部酸化物として生成していると推定される。

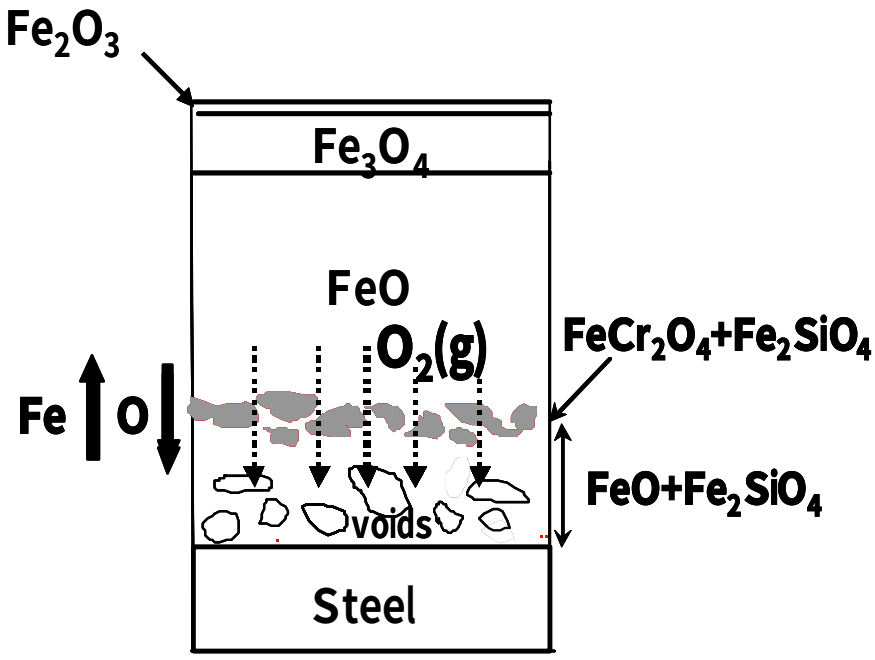
SEM-EDX 分析から、Si が粒界酸化物で検出された。熱力学計算から、粒界酸化物は SiO_2 であると推定される。また、微細酸化物は、$FeCr_2O_4$ もしくは Cr_2O_3 であると考えられる。1100 ℃の酸化で Cr 含有鋼に生成するスケールの微細構造の模式図を Fig.6-13(a)に示す。スケールの微細構造に及ぼす Cr 濃度と酸化温度の影響については次節で詳しく考察する。

Table 6-2 Equilibrium oxygen pressure of various oxides formation at 1100 ℃.

Reaction	Equilibrium oxygen pressure (Pa)
$Fe_2O_3=(2/3)Fe_3O_4+(1/6)O_2$	5.7
$Fe_3O_4=3FeO+(1/2)O_2$	4.1×10^{-8}
$FeO = Fe+(1/2)O_2$	9.0×10^{-9}
$Fe_2SiO_4 = 2Fe+O_2+SiO_2$	1.9×10^{-9}
$FeCr_2O_4=Fe+(1/2)O_2+Cr_2O_3$	1.6×10^{-10}
$Cr_2O_3=2Cr+(3/2)O_2$	2.8×10^{-15}
$SiO_2=Si+O_2$	1.6×10^{-22}



(a) Low temperature



(b) High temperature

Fig.6-13 Schematic diagram of the scale structure of Cr containing steel.

6.4.2　Cr 含有鋼のスケール微細構造に及ぼす酸化温度と Cr 濃度の影響

1100 ℃での低温の酸化においては、鋼材 A,B ともに、Fe_2SiO_4 と $FeCr_2O_4$ からなる内層スケールがスケール／鋼界面に生成する。鋼材 A 上に生成する内層スケールの厚みは鋼材 B よりも大きい。高 Cr 濃度を含有する鋼材 A においては、厚い内層スケールが発生し、これが Fe^{2+} イオンの外方拡散を阻害するために、鋼材 A の酸化速度は鋼材 B より小さいと考えられる。Fig.6-13(b)に示すように、高い平衡酸素分圧を有する FeO は、低い平衡酸素分圧を有する $FeCr_2O_4$ や Fe_2SiO_4 の下層に生成されない。しかしながら、Fig.6-5,8 に示すように、酸化温度の上昇に伴って、スケールが急激に成長し、Cr,Si が濃化した内層スケールが酸化膜の成長応力 [30] によって破壊されたと考えられる。その結果、酸素が不連続な内層スケール間を介して内方拡散し、スケール/鋼材界面の酸素分圧が上昇した結果、Fig.6-13(b)に示すように、内層スケールの下層に FeO が生成したと考えられる。

酸化温度上昇に伴う内層スケールの構造変化は、鋼材側から観察した内層スケールの形態からも確認できる。酸化温度が上昇すると、$FeCr_2O_4$ と Cr_2O_3 から構成されると推定される微小酸化物の量が減少し、Fe,Si,O を含むポーラスな酸化物が観察された。EPMA、顕微ラマンによる断面観察から、ポーラスな酸化物は Fe_2SiO_4 を含有する FeO 層であることが確認できた。この現象は、低 Cr 濃度の鋼材 B で顕著に見られた。さらに、Fig.6-10 に示すように、鋼材 B の粒界酸化物の数と粒界への侵入深さは、顕著に減少することが確認された。このように、粒界を介した Cr,Si の拡散が減少し、Cr,Si が濃化した酸化物が生成されにくくなり、その結果、界面における Fe の酸化が鋼材 A よりも早く生じたと考えられる。したがって、鋼材 B のスケール/鋼材界面は、鋼材 A より平坦になったと考えられる。

鋼材 B において Fe_2SiO_4 を含有する FeO 層が生成する温度は、鋼材 A より低い。さらに、鋼材 B においては、鋼材 A より Fe_2SiO_4 を含有する FeO 層が厚く、ポーラスな構造であることがわかる。鋼材が酸化する際に Fe が酸化して体積膨張することにより発生する酸化物の成長応力が原因で、低 Cr 濃度の鋼材に生成する薄い内層スケールが容易に破壊され、Fe^{2+}

イオンの拡散障壁が消失したために、厚くポーラスな Fe_2SiO_4 を含有する FeO 層が生成したと考えられる。

スケール中の気孔は、CO ガス生成による脱炭や雰囲気中の水分、さらには Fe^{2+} イオンの外方拡散に伴うボイドの生成 [31,32] が原因で生成すると報告されている。Fig. 6-5, 8 に示すように、酸化温度の上昇に伴って、界面近傍のスケール中の気孔の数と大きさが増加した。これらの界面近傍の気孔は、Fe^{2+} イオンの外方拡散とそれによって生じた Fe^{2+} イオン空孔の合体によって生成したと考えられる。

6.4.3 Cr 含有鋼のスケール構造と高温密着性の関係

6.3.3 においては、酸化温度の上昇に伴って、酸化増量が増加し、スケール密着性が低下（すなわちスケール剥離性が増加）することが示された。このような種々の酸化温度におけるスケール密着性の変化は、内層スケールの構造の違いに起因している。Fig.6-5,8 に示すように、低温の酸化においては、$FeCr_2O_4$、Fe_2SiO_4 から構成される緻密な内層スケールが鋼材に接して生成し、鋼材に強固に密着する。しかしながら、高温の酸化においては、内層スケールが破壊され、酸素が内方拡散するために、Fe_2SiO_4 を含むポーラスな FeO 層がスケール/鋼材界面に生成する。このように、酸化温度が上昇すると、$FeCr_2O_4$、Fe_2SiO_4 から構成される緻密な内層スケールがポーラスで脆い FeO 層に置き換わるために、圧縮試験でスケールが容易に鋼材表面から剥離したと考えられる。

Fig.6-12 に示すように、鋼材 A,B のいずれにおいても酸化温度の上昇にともなってスケール密着性が低下（すなわちスケール剥離性が向上）した。 特に、低 Cr 濃度の鋼材 B のスケール密着性は、すべての酸化温度において、鋼材 A よりも小さい。これらの結果は、内層スケールの緻密さと厚さが、スケール密着性に密接に関連することを示唆するものである。Fig.6-5,8 に示すように、鋼材 B のスケール構造の変化（すなわち、内層スケールの下層に FeO が生成される現象）は鋼材 A より低温で生じ、よりポーラスな酸化層が生成

する。したがって、鋼材 B のスケールは、鋼材表面からより容易に剥離すると考えられる。

Fig.6-12 では Cr を含有しない鋼材 C のスケール密着性も併せて示している。鋼材 C のスケールは、酸化温度の上昇に伴って、厚い FeO が急激に成長する。1100 ℃の酸化では、Cr,Si を含有する鋼材 C のスケール密着性は鋼材 A,B より小さい。しかしながら、酸化温度が上昇すると、スケール密着性が増加し、デスケーリング性が悪化する。高温の酸化では、FeO が急激に成長し、厚い FeO 層の中間で剥離が生じるために、デスケーリング性が悪化したと考えられる。

これらの結果から、Cr 含有鋼の低温での酸化においては、緻密な内層スケールが生成し、鋼材に強固に密着する。したがって、低温で生成した内層スケールが高圧水などのデスケーリングを行っても十分に除去できないために、圧延時に鋼材表面に押し込まれ、表面疵を生成させるなど、表面品質を悪化させる。一方、高温での酸化で生じるポーラスな FeO 層は容易に剥離し、表面品質の向上に繋がると考えられる。

6.5 結 言

Cr 含有鋼のスケール密着性と微細構造に及ぼす酸化温度および Cr 濃度の影響について、高温圧縮試験、および顕微ラマン、SEM、EPMA を用いて調べた。主な結果を示す。

(1) Cr 含有鋼においては $FeCr_2O_4$ と Fe_2SiO_4 から構成される緻密な内層スケールが生成し、スケールが強固に鋼材表面に密着する。それゆえ、高圧水などのデスケーリングを行っても完全に除去することが難しく、表面疵などの表面品質の劣化に繋がる。

(2) 高温での酸化は、内層スケールを破壊し、スケール/鋼材界面の酸素分圧が上昇する。したがって、内層スケールの下層にポーラスで脆い FeO 層が生成し、スケール密着性が低下（すなわちスケール剥離性が向上する。したがって、高圧水などのデスケーリングで鋼

材表面から除去されやすく、表面品質の向上に繋がる。

(3)　スケールの密着性と微細構造は、Cr 濃度の影響を強く受ける。高 Cr 濃度を有する鋼材のスケールの密着性は、低 Cr 濃度の鋼材の約 2 倍であった。低 Cr 鋼の内層スケールの構造変化は、高 Cr 鋼より低い温度で生じた。

(4)　Cr 含有鋼のスケール剥離性（デスケーリング性）は、酸化温度の上昇により大きく改善される。

参考文献

1) J. Tominaga, K.Wakimoto, T. Mori, M. Murakami, and T. Yoshimura : Transactions of ISIJ, 22 (1982), 646.

2) M. Confente, D. Genève, B. Resiak, and M. Jallon : Wire Journal International, 28 (1995), 238.

3) R. H. B. Queiroga, R. J. M. Santos, and D. B. Santos : Wire Journal International, 28 (1995), 56.

4) M. Baroux : Wire Journal, May (1979), 62.

5) A. K. Ghosh and R. Rolls : Iron and Steel, 42 (1969), 151.

6) K. Sachs and T. Pitt : Journal of the Iron and Steel Institute, 197 (1961), 1.

7) C. W. Tuck and J. Barlow : Iron and Steel 45 (1972), 31.

8) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 59 (2003), 433.

9) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 57 (2002), 53.

10) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met.,70 (2008), 39.

11) L. Suárez, Y. Houbaert, X. Vanden Eynde, and R.Colás : Oxid. Met., 70 (2008), 1.

12) S. Garber : Journal of the iron and steel institute, 192 (1959), 153.

13) K. Sachs and G. T. F. Jay : Journal of the iron and steel institute, 195 (1960), 180.

14) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 53 (2000), 539.

15) L. Chang, and S. N. Lin : Oxid. Met., 63 (2005), 131.

16) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, and R. Hull : SEAISI Quarterly, (2000), 68.

17) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 56 (2001), 89.

18) T. Fukagawa, H. Okada and Y..Maehara : Tetsu-to-Hagane, 81 (1995), 559.

19) T. Fukagawa, H. Okada,Y. Maehara and H. Fujikawa : Tetsu-to-Hagane, 82 (1996), 63.

20) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda : Tetsu-to-Hagane, 80 (1994), 849.

21) K.Yanagihara, S.Suzuki and S.Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.

22) C. W. Tuck : Corrosion Science, 5 (1965), 631.

23) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi : CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1349.

24) M. Takeda and T. Onishi : Material Science Forum, 522-523 (2006), 477.

25) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, and T. Narita : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 16.

26) M. Oku, S. Nakamura, Y. Uematsu and N. Hiramatsu : CAMP-ISIJ, 8 (1995), 1400.

27) B. Ozturk and R. Matway : ISIJ International, 37 (1997), 169.

28) F. Furunishi, M. Masuda : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 59.

29) A. Chopelas : American Mineralogist, 76 (1991), 1101.

30) S. Taniguchi : Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 25 (1985), 3.

31) T. Fukutsuka, T. Nakamura, H. Kawakami : Bulletin of the Japan Institute of Metals, 19 (1980), 231.

32) T. Nakamura, M. Sato : Tetsu-to-Hagane, 79 (1993), 74.

第 7 章

総 括

鋼材の熱間圧延工程において発生するスケールの除去が不十分であると、残存スケールが鋼材表面に押し込まれて表面疵が発生し、鋼材の表面性状を悪化させる。また、強度向上のために添加する Si や Cr が脱スケール性を非常に困難にすることから、剥離性の良いスケール性状の解明と残存スケールの制御技術の開発が望まれている。

本研究においては、鉄鋼製品の表面特性に及ぼす熱間圧延工程における高温酸化挙動、スケール性状とその高温物性の関係について、特に Si、Cr の影響に着目して考察し、剥離性の良いスケール性状およびそれを得る加熱条件、またスケールの高温物性をもとにスケールが最終製品の表面特性に及ぼす影響を明らかにした。

第 1 章では、「本研究の目的」ならびに「高温酸化機構とスケール構造」、「スケール性状とデスケール特性」、「スケールの機械的性質」、に関する従来の研究について述べた。

第 2 章では、Si 含有鋼の 1 次スケールの剥離性改善を目的として、スケールの高温密着性を高温圧縮試験により評価し、1 次スケールの微細構造、高温密着性に及ぼす Si 濃度、加熱温度の影響を調べた。その結果、1 次スケールの構造と高温密着性は Fe_2SiO_4 の融点を境に下記のような挙動を示すことが明らかとなった。

(1) Fe_2SiO_4 の融点以下である 1100 ℃の加熱では、Si 量の増加に伴って Fe_2SiO_4 が増加し、内層スケールは Fe_2SiO_4 と Fe_3O_4 の混在層となって緻密化する。内層スケールが下地鋼からの Fe^{2+} イオンの外方拡散を抑制し、O^{2-} イオンの内方拡散が進行した結果、外層スケールとして α－Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる高次酸化物が形成され、スケール厚みが減少する。Si 量の増加に伴う内層スケールの密着性の増加は、内層スケールの緻密化に起因すると考え

られる。

(2)Fe_2SiO_4の融点以上となる1200℃の加熱では、Si量の増加に伴って液相化したFe_2SiO_4量が増大し、下地鋼からFeOへのFe^{2+}イオンの拡散経路が増えた結果、FeOの成長が促進され、スケール厚みが増加する。その結果、密着性は低下するが、高Si濃度の場合は、液相化したFe_2SiO_4が鋼側に浸潤し、スケールの剥離性を劣化させる。

第3章においては、Si含有鋼の熱間圧延時における大気中の2次スケールの成長に着目し、大気雰囲気下における2次スケールの成長について、放射光を用いたin-situ透過モードXRDによりスケール生成の初期過程を観察し、鋼材中のSiが2次スケールの成長挙動とその組成に及ぼす影響について述べた。その結果、大気中昇温過程（～1173K）における極短時間でのスケールの成長挙動にはSi量が大きく影響し、ファイアライト(Fe_2SiO_4)、ウスタイト（FeO）の生成有無・生成温度に敏感であることがわかった。

第4章においては、Si含有鋼上に熱間圧延中に生成する2次スケールについて、その剥離、破壊、変形が最終製品の表面性状に及ぼす影響を検討するため、Si含有鋼のスケールを構成する主な酸化物としてFeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、Fe_2SiO_4の各酸化物単体試料を焼結法により作製し、「硬度」「ヤング率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試み、最終の表面性状に及ぼすFe_2SiO_4の影響について検討を行った。その結果、高Si鋼の熱間圧延においては、下地鋼との密着性の高いFe_2SiO_4が原因で発生するFe_2O_3の破壊と変形の挙動が、赤スケールの生成など鋼材の表面性状に大きく影響することがわかった。

第5章においては、Fe_2SiO_4の生成機構解明の一環として、Siの内部酸化挙動について内部酸化に関して、内部酸化速度定数の算出を試み、内部酸化の浸入深さの予測と実証を行った。Si量が1%を超える高Si鋼においては、内部酸化が発生しないことがわかった。

第6章においては、Cr含有鋼を対象に、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケールの剥離性とスケールの微細構造に及ぼすCr、加熱条件の影響について調べ、剥離性の良いスケール性状とそれを得る加熱条件について検討した。その結果Cr含有鋼においては$FeCr_2O_4$とFe_2SiO_4から構成される緻密な内層スケールが生成し、スケールが強固に鋼材表面に密着するが、高温で酸化すると、内層スケールを破壊して、内層スケールの下層にポーラスで脆いFeO層が生成するために、スケール密着性が低下（すなわちスケール剥離性が向上）することがわかった。

本研究においては、実機における脱スケール性について簡便なラボ評価手法を開発し、剥離性の良いスケール性状の解明に活用した。具体的には、高温圧縮試験によりスケールを剥離させ、残存スケールの面積率でスケールの高温剥離性を定量評価する手法であり、実機における脱スケール性の傾向とよく一致することが確認できている。さらに、放射光を利用したXAFS、高温in-situ XRD測定やラマン分光法によるスケール微細構造とスケール剥離性との相関を調べ、剥離性の良いスケール性状とその制御法を明らかにした。その結果、脱スケール性を高めるスケール性状としては、下地鋼に密着して生成する内層スケールの性状を制御することが極めて重要であることがわかった。例えば、Si 含有鋼に対しては、内層スケールとして生成する Fe_2SiO_4 は下地鋼との密着性の高い酸化物であるため、Fe_2SiO_4 の生成を極力少なくする加熱制御方法や添加元素の解明が今後必要と考えられる。一方、Cr 含有鋼に対しては、緻密で剥離性の悪い内層スケール（$FeCr_2O_4$ を主成分とする酸化物）をポーラスな性状に変化させる加熱制御が有効であり、本研究ではその手段として高温加熱がスケールのポーラス化に効果があることを明らかにした。

以上のような剥離性の良いスケール性状やその制御法に関する知見は、種々の鋼種で、加熱炉で発生する1次スケールの脱スケール性改善や2次スケール生成制御などの鋼材表面品質向上を目的とした操業条件の検討などに幅広く活用が可能である。

今後は、熱間圧延工程におけるスケールの成長（スケールの組成、厚みやボイド形成、酸化物種の比率）や、スケールの破壊・変形を定量的に予測し、鋼材の表面特性を定量予測できるシミュレーション技術を開発し、さらに高まりつつある鋼材の表面品質改善への要求に対して応えていきたいと考えている。

本論文に関連した発表論文

第１報　M. Takeda and T. Onishi :
Oxidation behavior and scale properties on the Si containing steels.
(Si 含有鋼の酸化挙動とスケール特性)
Materials Science Forum : 522-523 (2006), 477.

第２報　M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, and S. Fujimoto :
Physical Properties of Iron-Oxide scales on Si-containing Steels at High Temperature.
(Si 含有鋼上に生成する鉄酸化物の高温物性)
Materials Transaction : 50 (2009), 2242.

第３報　M. Takeda, H. Kushida, T. Onishi, M. Toyama, F. Koizumi and S. Fujimoto :
Influence of Oxidation Temperature and Cr content on the Adhesion and Microstructure of Scale on Low Cr steels.
(低 Cr 鋼のスケールの密着性と微細構造に及ぼす酸化温度と Cr 量の影響)
Oxidation of Metals　掲載決定

第４報　T. Onishi, S. Nakakubo and M. Takeda :
Calculations of Internal Oxidation Rate Equations and Boundary Conditions between Internal and External Oxidation in Silicon Containing Steels
(Si 含有鋼における内部酸化挙動と外部酸化への移行条件の算出)
Materials Transaction　投稿中

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　藤本慎司博士に深く感謝すると共に、厚く御礼を申し上げます。また、有益なご助言とご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　田中敏宏博士、同教授　荒木秀樹博士に心より御礼申し上げます。

さらに本研究の遂行にあたり、多大なるご協力、ご助言を賜りました北海道大学客員教授　谷口滋次博士に厚く御礼申し上げます。また、有益なご助言、ご協力を頂きました東京工業大学教授　丸山俊夫博士、同助教　上田光敏博士に感謝申し上げます。また、多大なるご協力、ご指導を賜りました湘南工科大学教授　天野忠昭博士に感謝申し上げます。

本研究は、株式会社神戸製鋼所　技術開発本部　材料研究所において行ったものであり、研究の推進ならびに論文作成にあたって有益なご助言、ご協力を頂きました、材料研究所主任研究員　大西隆博士、同主任研究員　串田仁氏、同研究員　稲葉雅之氏、同研究員　中久保昌平氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の実施にあたり、貴重なご意見と多大なご協力を頂きました、株式会社コベルコ科研主任技師　外山雅雄氏、株式会社神鋼リサーチ知的財産情報センター主席研究員　十代田哲夫氏、株式会社神戸製鋼所鉄鋼部門神戸製鉄所条鋼技術部条鋼技術室主任部員　小泉富士雄氏、株式会社神戸製鋼所鉄鋼部門薄板商品技術部主任部員　向井陽一氏に謹んで感謝いたします。

さらに、日常の研究業務におきまして、種々討論、ご指導をいただきました、株式会社神戸製鋼所材料研究所、株式会社コベルコ科研の関係各位に感謝の意を表します。

最後に、本研究の発表のご許可をいただきました株式会社神戸製鋼所　技術開発本部開発企画部長　杉崎康昭博士、技術開発本部材料研究所所長　久本淳氏に心より感謝いたします。